

THÈSE

en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université d'Aix-Marseille,

École Doctorale 353

Science pour l'Ingénieur : Mécanique, Physique, Micro et Nanoélectronique

Présentée et soutenue publiquement le 13 juillet 2020

par **Emilie Guilbert**

Une réaction chimique pour le mélange

Directeur de Thèse : M. Emmanuel VILLERMAUX

Devant la commission d'examen formée de :

Mme.	Karine LOUBIÈRE	Examinatrice
Mme.	Anne DE WIT	Rapportrice
M.	Tanguy LE BORGNE	Rapporteur
M.	Bloen METZGER	Examineur
M.	Christophe ALMARCHA	Co-Directeur
M.	Emmanuel VILLERMAUX	Directeur

Laboratoire IRPHE
49 Rue Frédéric Joliot Curie
13013 Marseille

École doctorale 353
5 rue Enrico Fermi
13453 Marseille

Table des matières

Introduction	1
1 Préambule : de l'intérêt d'une réaction chimique pour étudier le mélange	5
1.1 Du mélange scalaire...	5
1.2 ... au mélange réactif	11
2 Étude de la réaction chimique	17
2.1 Un produit fluorescent...	17
2.1.1 Description de la fluorescéine	17
2.1.2 Facteurs influençant la fluorescence	19
2.2 ... à partir d'un réactif transparent	22
2.2.1 Fluoresceine et mécanisme d'oxydation	22
2.2.2 Préparation de la fluoresceine	25
2.3 Étude de la cinétique	26
2.3.1 Méthode de mesure	26
2.3.2 Ordre de la réaction	28
2.3.3 Facteurs cinétiques	31
3 Fronts de réaction-diffusion	41
3.1 Rappels théoriques	41
3.2 Fronts de réaction-diffusion dans des billes d'hydrogel	48
3.2.1 Description des billes et méthodes expérimentales	48
3.2.2 Billes non réactives	51
3.2.3 Billes réactives	53
3.3 Fronts de réaction-diffusion plans	56
3.3.1 Dispositif expérimental	56
3.3.2 Fronts de diffusion	58
3.3.3 Fronts de réaction-diffusion	61
4 Diffusion-réaction en géométrie radiale	69
4.1 Présentation de l'expérience	69
4.1.1 Dispositif expérimental	69
4.1.2 Profil à l'intérieur de la cellule	74
4.2 Régimes cinétiques	80
4.2.1 Observations	80
4.2.2 Du régime chimique...	84
4.2.3 ... au régime diffusionnel	85

5	Mélange réactif dans un écoulement cisailé	91
5.1	Dispositif et méthode expérimentale	92
5.2	Cas passif	95
5.2.1	Observations préliminaires	95
5.2.2	Étude expérimentale d'un blob passif dans un écoulement de cisaillement simple	99
5.3	Cas réactif	101
5.3.1	Transformation de Ranz en présence d'une source	102
5.3.2	Études des différents régimes	104
5.3.3	Résumé des résultats obtenus	115
6	Étirements aléatoires en présence de réactions chimiques	119
6.1	Méthodes expérimentales	119
6.1.1	Dispositif expérimental	119
6.1.2	Distributions de concentrations en milieu confiné	123
6.2	Influence de la réaction chimique au cours du processus de mélange	124
6.2.1	Observations	125
6.2.2	Évolution des longueurs matérielles	127
6.2.3	Évolution des distributions de concentrations	128
6.2.4	Influence de la cinétique chimique sur la forme des distributions	130
6.3	Influence de la réaction chimique après agitation	135
6.3.1	Nombre de cycles important	136
6.3.2	Faible nombre de cycles	137
6.4	Réaction lente devant le mélange	139
7	Application de la réaction chimique à l'étude d'un problème d'instabilité de Marangoni	145
7.1	Dispositif expérimental et méthode	145
7.1.1	Dispositif expérimental	145
7.1.2	Méthode de la goutte pendante	147
7.2	Instabilité du filament réactif	148
	Conclusion	155
	Bibliographie	157

De nombreux phénomènes naturels et procédés industriels impliquent le mélange d'une ou plusieurs substances chimiques. Ces substances, initialement ségréguées se rencontrent, réagissent et créent des produits qui peuvent eux-mêmes réagir entre eux dans certains cas. Les manifestations des mélanges réactifs abondent dans la nature aussi bien que dans l'industrie dont quelques exemples sont illustrés sur la figure 1.

Décrire ou maîtriser tous ces phénomènes nécessite une compréhension de la physique de chacune des étapes qui mènent d'un milieu hétérogène à un milieu homogène dont la composition n'est plus la même du fait des réactions chimiques qui ont eu lieu. Nous nous proposons ici de progresser sur cette voie. En pratique, quelle que soit la complexité des réactions chimiques en présence, le mélange de deux espèces, chimiques ou passives, implique en premier lieu un contact : le mélange ne peut se comprendre sans une étude de l'interaction entre les déformations et les couplages induits par la diffusion. En outre, si les situations d'intérêt impliquent une large variété d'interactions entre particules, elles ont toutes en commun d'impliquer la diffusion moléculaire au sein du processus de mélange : en l'absence de diffusion moléculaire, aucun mélange, scalaire et encore moins réactif, ne peut avoir lieu.

Les séries d'expériences présentées dans ce manuscrit, se veulent volontairement simples et démonstratives pour laisser son entière place au phénomène observé. La grande diversité des réactions chimiques rend délicate l'étude expérimentale du mélange réactif, les nombreux processus de transformation à l'œuvre dans une réaction peuvent être extrêmement complexes. En outre, obtenir des données quantitatives sur les espèces réactives en présence sans perturber le processus de mélange contribue à complexifier le problème. L'objectif de cette thèse est de renouveler l'approche de cette question en tirant parti d'une réaction chimique qui, à partir de deux réactifs transparents, produit une molécule fluorescente, rendant possible des mesures de concentrations de manière non intrusive. Les expériences menées se font donc exclusivement avec cette réaction chimique qui se déroule en milieu aqueux.

Le mélange réactif possède deux échelles de temps : une propre au processus de mélange scalaire qui se caractérise par la chute significative des concentrations maximales des solutions employées ; et une spécifique à la réaction chimique qui se définit par exemple comme le temps à partir duquel 50% du produit a été formé. C'est dans l'articulation de ces deux échelles de temps et des régimes qui en découlent qu'apparaît toute la richesse

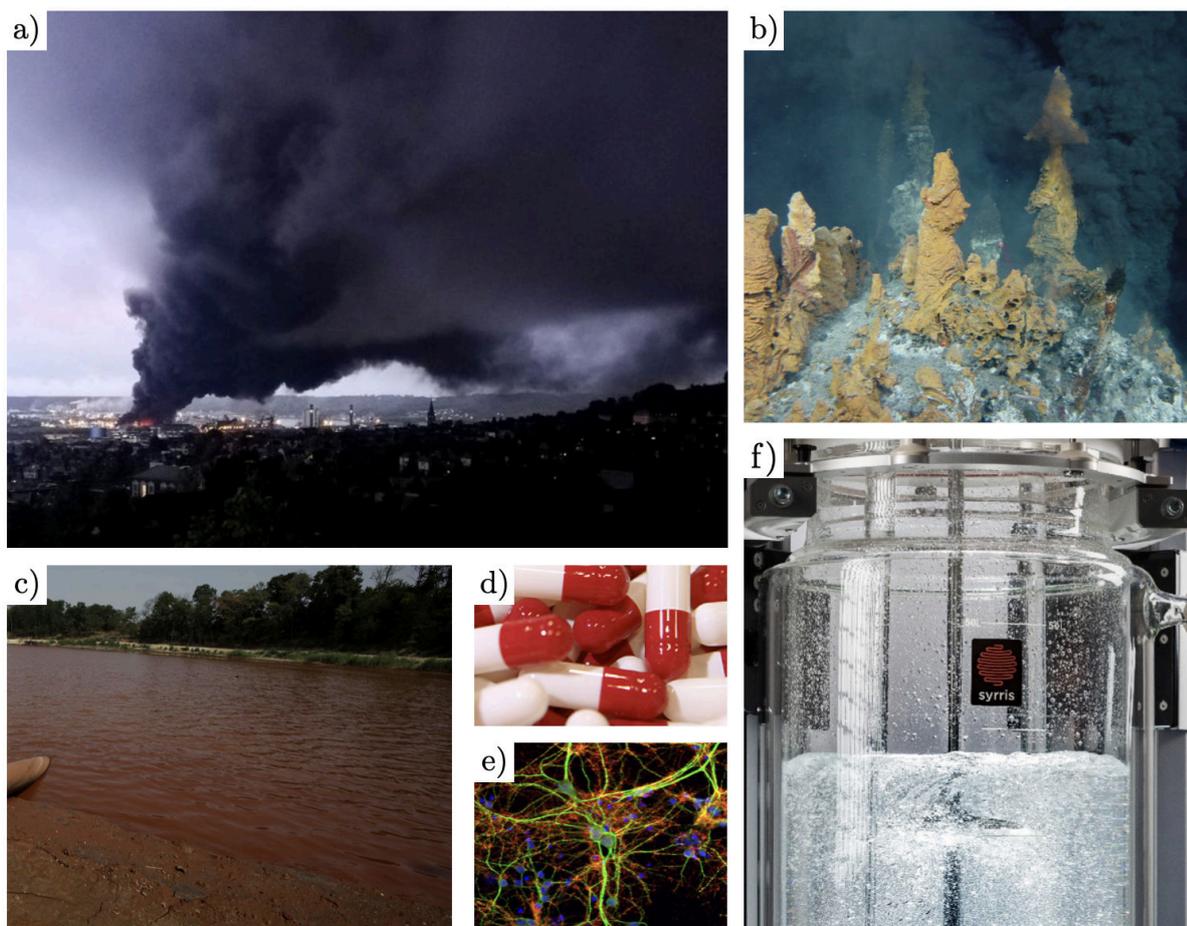


FIGURE 1 – Quelques exemples de mélanges réactifs présents dans la nature ou dans l'industrie. a) Le 26 septembre 2019, l'usine Lubrizol, spécialisée dans la synthèse de produits chimiques phosphorés et organophosphorés, fut victime d'un incendie au cours duquel un épais panache noir s'est formé au dessus de Rouen (AFP). b) Les sources hydro-thermales, telles ces cheminées, sont une source de fer dissous dans l'océan qui réagit avec les éléments marins (image issue de [1]). c) Le 4 octobre 2010, à 160 kilomètres à l'ouest de Budapest, plus d'un million de mètres cubes de boues rouges toxiques se sont déversées sur une quarantaine de kilomètres carrés après la rupture d'un réservoir fissuré de l'usine MAL d'Ajka, entraînant un brusque changement du pH dans les rivières environnantes (AFP). d) L'industrie pharmaceutique utilise quotidiennement des mélanges de produits chimiques dont la qualité principale est d'être homogène de façon à délivrer une dose précise et constante de substance active. e) Détection des protéines cibles à l'aide d'anticorps conjugués à des fluorophores : en biologie, on utilise depuis déjà une trentaine d'années des réactions chimiques produisant de la fluorescence pour des visualisation in vitro, in vivo et in situ (image issue de [2]). f) Un enjeu industriel majeur est l'amélioration des réacteurs chimiques pour obtenir le meilleur rendement possible dans le mélange des produits chimiques (issu d'une image d'un réacteur Syrris).

de l'étude du mélange réactif. Nous nous fixons donc pour objectif de comprendre en quoi la présence d'une réaction chimique qui consomme des espèces et en crée d'autres modifie les lois de composition du mélange scalaire. Nous discutons également des différents scénarii d'interférences possibles entre deux sources distantes dans le but de comprendre les histoires d'interpénétrations de ces sources au niveau moléculaire.

Pour répondre à ces questions, une démarche progressive est adoptée dans la présente thèse. Le chapitre 2 constitue une étude détaillée de la réaction chimique employée et des facteurs influençant son échelle de temps propre. Cette étude revêt un caractère primordial pour utiliser par la suite la réaction dans le cadre du mélange, elle s'attache donc à décrire précisément la cinétique chimique de cette réaction. Les chapitres 3 et 4 se focalisent sur l'étude des interactions entre réaction et diffusion moléculaire, une fois encore, la compréhension du rôle de la diffusion reste indispensable à tout problème de mélange puisque qu'elle est le moteur du mélange lui-même. Dans ces chapitres, il s'agit principalement de l'étude de fronts de réaction-diffusion dans différentes géométries. Armé des connaissances acquises dans ces chapitres, nous abordons le cas du mélange en milieu réactif avec mouvement du substrat à travers trois expériences différentes. Une expérience où le mélange s'opère par la présence d'un cisaillement simple (chapitre 5), une deuxième expérience où il se fait par une succession d'étirements (chapitre 6) et enfin une dernière où le mélange se fait en présence d'un gradient de tension de surface (chapitre 7). Ces chapitres sont précédés par un bref état de l'art.

CHAPITRE 1

PRÉAMBULE : DE L'INTÉRÊT D'UNE RÉACTION CHIMIQUE POUR ÉTUDIER LE MÉLANGE

1.1 Du mélange scalaire...

Le mélange est l'étude des phénomènes transitoires qui surviennent entre un état ségrégué et un état homogène. Entre ces deux états extrêmes, les composants initialement ségrégués interagissent à travers différents mécanismes qui font apparaître des motifs variés, pour finalement disparaître à différentes vitesses jusqu'à former un état homogène où nous ne sommes plus capable de discerner ses constituants primaires. Étudier le mélange consiste donc à caractériser l'état de transition depuis la distribution initialement hétérogène jusqu'à sa complète uniformisation. Le mélange constitue ainsi un paradigme de l'irréversibilité aussi bien dans sa nature que dans ses processus [3, 4].

Longtemps considéré comme un sujet scientifique de peu d'importance, le problème du mélange était attaqué au cas par cas. Il faut attendre Ranz en 1979 [5] et ses travaux fondateurs pour que la vision du mélange change et qu'émerge une approche unifiée du mélange des fluides mettant en évidence le couplage entre la cinématique et la diffusion. Ranz pose alors la question du temps caractéristique du mélange : combien de temps est-il nécessaire à un système pour s'uniformiser ? Pour répondre à cette question il faut avant tout comprendre les processus mis en jeu dans le mélange de fluides miscibles : la diffusion moléculaire et l'advection, un aspect particulièrement étudié par son étudiant Ottino [6].

La diffusion moléculaire seule est inefficace pour mélanger les fluides car les temps caractéristiques qui lui sont associés peuvent rapidement atteindre des valeurs de l'ordre de plusieurs heures. Pour exemple, une goutte de colorant de diamètre initial $d = 1$ cm, et de coefficient de diffusion $D \sim 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, déposée sur un fluide au repos met $t = d^2/2D = 50000$ s pour homogénéiser, soit plus de 13 h. Généralement, afin d'accélérer le mélange, nous contournerons intuitivement la difficulté en agitant le milieu considéré. Par cette action, les substances augmentent leur interface de contact, mais surtout, leur largeur transverse se réduit. Il ne faut cependant pas confondre mélange et agitation, car l'agitation ne fait que répartir les particules fluides à l'intérieur du milieu

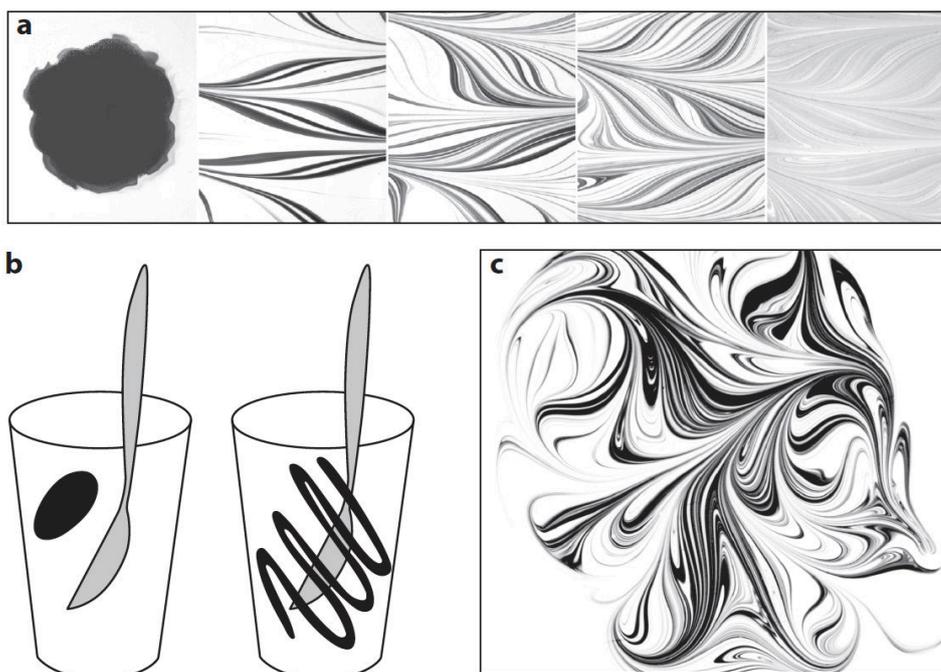


FIGURE 1.1 – a) Une goutte d'encre de chine déposée dans du glycérol est étirée de manière séquentielle, on peut y observer des lamelles qui s'amincissent, se superposent en même temps que la concentration de l'encre évolue vers l'uniformité. b) Illustration du phénomène d'agitation et non pas de mélange. c) Exemple de mélange aléatoire en deux dimensions. Illustrations tirées de [3].

sans interpénétration ; nous traitons dans cette thèse de mélange et non pas de dispersion.

La figure 1.1 illustre la différence entre agitation et mélange : on peut y voir une goutte de colorant qui s'étire, crée des objets physiques de forme allongée, plus ou moins concentrés en colorant, qui se rencontrent, se superposent et finissent par envahir tout l'espace avant de former une solution finale homogène. Ce phénomène de transport de matière est l'advection. Cependant, même si une agitation vigoureuse d'un milieu conduit à une homogénéisation plus rapide qu'une agitation lente, l'étirement du substrat n'est absolument pas suffisant au mélange, comme l'illustre l'image b) de la figure 1.1 où la goutte dans le verre est étirée mais non pas mélangée car la diffusion moléculaire est absente. Cette dernière reste donc indispensable au mélange : sans diffusion, il n'y a pas de mélange. C'est pourquoi nous définissons le mélange comme un phénomène de diffusion amélioré par étirement.

L'étirement du substrat aboutit à une structure lamellaire constituée de plusieurs lamelles. Ces lamelles proviennent de la déformation d'un fluide placé dans un écoulement quelconque, qui soumis à un champ d'advection, subit une déformation dans une direction préférentielle (longitudinale), ce qui a pour conséquence d'augmenter la surface de contact entre ce fluide et celui dans lequel il est placé, augmentant ainsi les chances de s'interpénétrer ; cependant, dynamiquement, ce qui compte réellement ce sont les largeurs de striation, i.e. les largeurs transverses. Par conservation de la masse, cet étirement s'accompagne d'une compression de la lamelle dans sa direction transverse, cette largeur est noté s . Cette compression augmente les gradients de concentration transverses, ce qui

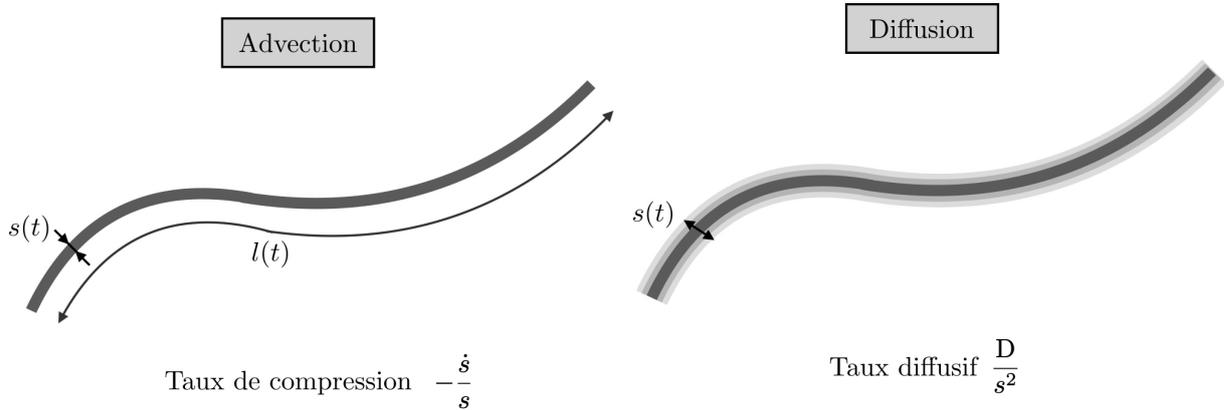


FIGURE 1.2 – Schéma illustrant l'effet de l'advection et de la diffusion moléculaire.

augmente l'effet de la diffusion moléculaire qui va alors lisser ces gradients. L'évolution de s est donc pilotée par la compétition résultant de l'élongation du substrat, qui tend à réduire s , et la diffusion moléculaire qui tend à l'élargir. Cette longueur s est une dimension de première importance dans les systèmes de mélange, et constitue comme une mesure de l'état de mélange par Ranz [5].

Tout processus de mélange résulte du couplage entre advection et diffusion moléculaire, afin de comprendre le rôle de ces deux effets respectifs, nous considérons le cas d'une goutte de colorant (ou blob) de diamètre initiale $s_0 = l_0$, déposée sur un support agité.

En présence de gradients de vitesse, la goutte de colorant est étirée et prend alors la forme d'un filament, aussi appelé lamelle (cf. figure 1.2). L'allongement de la longueur $l(t)$, se fait au détriment de la largeur $s(t)$. En effet, si $l(t)$ augmente, alors la dimension transverse, $s(t)$, décroît en proportion afin de satisfaire à la conservation de la masse, qui dans un problème en deux dimensions comme celui présenté dans ce chapitre, s'écrit : $s_0 l_0 = s(t) l(t)$. Pour caractériser la cinématique de déformation de la goutte de colorant, nous définissons un taux de compression : $-\dot{s}/s$ qui caractérise la diminution de la dimension transverse du filament sous l'effet du champ d'advection. Cependant, la compression du substrat s'oppose à la diffusion moléculaire qui tend à élargir le filament et à étaler les profils de concentration (cf. figure 1.2). Dans le même esprit que pour le cas de l'advection, nous définissons un taux d'étalement dû à la diffusion : D/s^2 , où D est le coefficient de diffusion moléculaire du colorant présent dans la lamelle. Le taux de d'étirement γ s'écrit alors de la manière suivante : $\gamma = -\dot{s}/s = \dot{l}/l$ et permet de définir le nombre de Péclet :

$$Pe = \frac{s_0^2/D}{\gamma^{-1}}, \quad \gamma = \frac{u}{L}. \quad (1.1)$$

Le nombre de Péclet est le rapport entre deux temps caractéristiques et, à nouveau, ce sont bien sur les temps que nous discutons et non pas sur les surfaces d'interpénétration : si ce nombre de Péclet est inférieur à l'unité, alors le phénomène étudié s'apparente à un problème purement diffusif. Les vrais problèmes de mélange non triviaux apparaissent

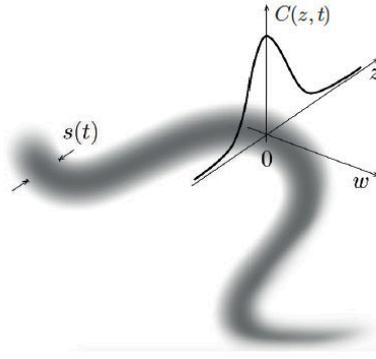


FIGURE 1.3 – Schéma d'un filament et profil de concentration gaussien $C(z, t)$ associé dans le référentiel de la lamelle. Extrait de Villiermaux [8].

lorsque le nombre de Péclet est grand devant l'unité. Lorsque les deux taux de compression et de diffusion sont égaux, l'élargissement du filament dû à la diffusion moléculaire est aussi rapide que sa compression due à l'advection : les niveaux de concentration du scalaire commencent alors à décroître de manière significative. Cette échelle de temps est appelée temps de mélange ou temps de Batchelor [7], nous l'écrivons t_s pour *sheet formation time* [5, 6]. Le temps de mélange pour un blob de largeur donnée est atteint lorsque le taux de compression est équilibré par le taux diffusif, c'est à partir de ce temps que la concentration du scalaire commence à diminuer de manière significative, i.e. à se mélanger. Nous voyons donc que la connaissance des lois d'étirement nous permettent de prédire la durée du processus de mélange à travers la détermination du temps de mélange, grandeur primordiale dans tout problème de mélange.

Intéressons-nous à la résolution analytique d'un problème de mélange qui revient à trouver les solutions de l'équation d'advection-diffusion suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla)C = D\nabla^2 C, \quad (1.2)$$

avec \mathbf{u} le champ d'advection et C le champ de concentration. Cette équation de bilan local est bien évidemment juste mais nous allons voir qu'une transformation astucieuse amène cette équation à une équation de diffusion pure, car la seule manière de faire évoluer un champ de concentration, que ce soit dans un milieu agité ou non agité, c'est l'intervention de la diffusion moléculaire. En effectuant un changement de variables adapté, les solutions de l'équation 1.2 peuvent donc être obtenues analytiquement. Ce changement de variables est largement usité dans de nombreux domaines comme la turbulence [7, 9], la combustion [10], la géophysique [11] ou les procédés [5, 12, 13]. Il s'agit dans un premier temps de se placer dans le repère local mobile perpendiculaire à la bandelette, dont les axes (w et z) sont alignés avec les directions d'étirement et de compression maximales du filament, comme illustré dans la figure 1.3. En association à ce changement de variables, nous faisons l'hypothèse que les gradients dans la direction étirée $\partial_w C$ sont négligeables devant les gradients de concentration transverses ($\partial_z C$), cette hypothèse n'est valable que lorsque l'écoulement tend à former une topologie constituée de filaments (i.e. de lamelles) [6], ce qui correspond parfaitement au cas étudié dans ce chapitre, à savoir un écoulement de cisaillement simple. En prenant en considération cette hypothèse et ce changement de

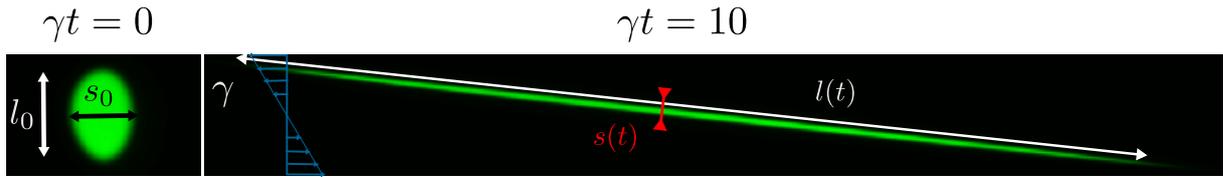


FIGURE 1.4 – Goutte de colorant étirée dans un fluide transparent visqueux continûment cisailé.

variables, l'équation 1.2 devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\dot{s}}{s} z \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}. \quad (1.3)$$

Deux variables naturelles au problème émergent : il apparaît judicieux d'exprimer les distances transverses en unité de largeur transverse $s(t)$, et le temps en unité de temps diffusif $s(t)^2/D$:

$$\xi = \frac{z}{s(t)}, \quad \tau_m = \int_0^t \frac{D}{s^2} dt'. \quad (1.4)$$

L'équation 1.3 devient alors, une équation de diffusion pure :

$$\frac{\partial C}{\partial \tau_m} = D \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2}. \quad (1.5)$$

Ainsi, si nous connaissons $s(t)$, nous avons accès à la description complète de l'évolution des champs de concentration $C(x, t)$.

Considérons le cas d'une goutte de colorant étirée par un écoulement de cisaillement simple, comme représenté sur la figure 1.4. La première question à se poser est de savoir comment évolue $s(t)$.

Géométriquement nous connaissons $l(t)$ à tout temps :

$$l(t)^2 = l_0^2 + (l_0 \gamma t)^2 \quad (1.6)$$

$$\iff l(t) = l_0 \sqrt{1 + (\gamma t)^2}. \quad (1.7)$$

La longueur $l(t)$ croît donc linéairement aux temps longs ($l(t) \sim l_0 \gamma t$). Comme mentionné précédemment, la conservation de la masse s'écrit :

$$s_0 l_0 = s(t) l(t). \quad (1.8)$$

Les équations 1.7 et 1.8 nous permettent d'obtenir l'évolution de la dimension transverse de la goutte :

$$s(t) = \frac{s_0}{\sqrt{1 + (\gamma t)^2}}, \quad (1.9)$$

ce qui aux temps longs devient : $s(t) \sim s_0/(\gamma t)$.

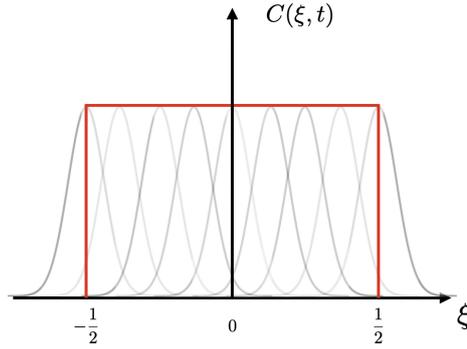


FIGURE 1.5 – Contribution des gaussiennes élémentaires à l'élargissement du profil en créneau.

Dans le cas d'un profil de concentration initial en créneau (dit *top-hat* en anglais et qui est la fonction qui vaut C_0 entre $[-1/2; +1/2]$ et 0 partout ailleurs), représenté sur la figure 1.5, la solution de l'équation 1.5 est connue analytiquement :

$$C(\xi, \tau_m) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{\xi + 1/2}{2\sqrt{\tau_m}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{\xi - 1/2}{2\sqrt{\tau_m}} \right) \right]. \quad (1.10)$$

La forme 1.10 s'interprète comme une somme de gaussiennes élémentaires, i.e. une intégrale de convolution de la réponse impulsionnelle d'une gaussienne étendue à une porte de largeur $[-1/2; +1/2]$:

$$C(\xi, \tau_m) = \int_{-1/2}^{1/2} \frac{C_0 d\xi'}{2\sqrt{\pi\tau_m}} e^{-\frac{(\xi-\xi')^2}{4\tau_m}}. \quad (1.11)$$

La concentration maximale au centre du filament est donc :

$$C(0, \tau_m) = C_0 \operatorname{erf} \left(\frac{1}{4\sqrt{\tau_m}} \right). \quad (1.12)$$

Le temps de mélange t_s est atteint lorsque la concentration maximale décroît de manière significative, i.e. pour $\tau_m = \mathcal{O}(1)$. Dans le cas étudié nous avons :

$$\tau_m = \frac{D}{s_0^2} \int_0^t (1 + (\gamma t')^2) dt' = \frac{D}{s_0^2} \left(t + \frac{\gamma^2 t^3}{3} \right). \quad (1.13)$$

Aux temps longs, l'expression 1.13 devient : $\tau_m \sim \gamma^2 D t^3 / (3s_0^2)$, d'où :

$$t_s = \frac{3}{\gamma} \left(\frac{\gamma s_0^2}{D} \right)^{1/3} \simeq \frac{Pe^{1/3}}{\gamma}. \quad (1.14)$$

L'expression 1.14 montre que la contribution de la diffusion moléculaire, qui s'exprime à travers le nombre de Péclet, est très faible ($Pe^{1/3}$). Elle reste cependant indispensable :

sans diffusion moléculaire, il n'y a pas de mélange. C'est $1/\gamma$ qui fixe l'ordre de grandeur du temps de mélange.

Comme la demi-largeur de la lamelle dans les unités de Ranz est $\sigma_\xi = \sqrt{\tau_m}$ (cf. 1.10), la dimension transverse de la lamelle $s_{AD}(t)$ qui tient compte des effets de l'advection et de la diffusion, exprimée en unités standards, est :

$$s_{AD}(t) = s(t)\sqrt{\tau_m} = \frac{s_0(1 + 4\tau_m)^{1/2}}{\sqrt{1 + (\gamma t)^2}}. \quad (1.15)$$

Au temps de mélange, la largeur de la lamelle atteint un minimum appelé échelle de Batchelor [7] qui vaut :

$$s_{AD}(t_s) \sim s_0(3Pe)^{-1/3}. \quad (1.16)$$

Connaissant l'expression de τ_m , nous pouvons également en déduire l'expression de $C_{\max}(t)$:

$$\frac{C_{\max}}{C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{1}{4\sqrt{\tau_m}}\right) \underset{t \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{(\gamma t)^{3/2}} \quad (1.17)$$

L'exposant 3/2 provient directement de la conservation de la masse : $C_0 s_0^2 = \gamma t \sqrt{D} C_{\max}(t)$, dans laquelle le terme de droite est proportionnel à l'étirement linéaire (γt), et à l'étalement diffusif ($\sqrt{D}t$).

Pour tout protocole d'agitation impliquant une forme particulière de $s(t)$ et donc de $\tau_m(t)$, correspond un t_s donné avec une dépendance donnée au Pe [7, 14–16]. Le temps de mélange est toujours de la forme :

$$t_s \sim \frac{1}{\gamma} F(Pe). \quad (1.18)$$

Cette représentation a permis l'étude et la prédiction de l'état de mélange final dans de nombreux cas comme : le mélange turbulent [17–19], l'étude des jets [12], le mélange en présence de suspensions [20], ou en milieu poreux [11]. Toutes ces études expérimentales se sont appuyées sur des techniques de visualisation mettant en jeu des colorants (encre de chine, colorants alimentaires), ou des substances fluorescentes (fluorescéine, rhodamine). Les premières techniques de visualisation fonctionnent par absorption de la lumière, tandis que les secondes transmettent la lumière. L'avantage des substances fluorescentes est qu'elles permettent de réaliser des coupes laser de l'écoulement et en extraire des mesures précises de concentrations. Dans les deux cas, la mesure des champs de concentration se fait de manière non intrusive.

Une question pertinente se pose alors : que deviennent les lois d'échelles déterminées pour le mélange scalaire en présence de réactions chimiques qui consomment des substances et en créent d'autres ?

1.2 ... au mélange réactif

Le mélange réactif est un mélange entre deux réactifs ou plus qui réagissent pour créer des produits. La notion de réaction chimique contient en elle-même l'empreinte du

mélange : pour qu'il y ait réaction chimique, il faut que les réactifs se soient mélangés, i.e. aient diffusé l'un dans l'autre. La présence ou l'absence de produit dans une région nous renseigne donc directement sur l'histoire d'interpénétration des réactifs. En outre, une réaction chimique possède une cinétique, et donc un temps caractéristique. Les équations cinétiques pour chaque espèce d'une réaction de type $A + B \rightleftharpoons P$, sont :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -kC_A^m C_B^n \quad (1.19)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -kC_A^m C_B^n \quad (1.20)$$

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} = kC_A^m C_B^n \quad (1.21)$$

avec m et n , les ordres partiels de A et B, et k la constante cinétique de la réaction dont l'unité dépend de l'ordre de la réaction ($[k] = \text{mol}^{1-(m+n)} \text{s}^{-1}$). Les équations 1.19, 1.20, 1.21 caractérisent les vitesses de disparition des réactifs et d'apparition des produits. Ces équations en présence de la diffusion moléculaire et en présence d'un substrat en mouvement, deviennent pour le produit P :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -(\mathbf{u} \cdot \nabla)C_A + D_A \nabla^2 C_A - kC_A^m C_B^n \quad (1.22)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -(\mathbf{u} \cdot \nabla)C_B + D_B \nabla^2 C_B - kC_A^m C_B^n \quad (1.23)$$

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} = -(\mathbf{u} \cdot \nabla)C_P + D_P \nabla^2 C_P + kC_A^m C_B^n. \quad (1.24)$$

Ces équations de réaction-diffusion font apparaître un nombre sans dimension qui décrit l'importance relative entre la réaction et le mélange, c'est le nombre de Damköhler [21] :

$$Da = \frac{kC^{(m+n)-1}}{\gamma}, \quad (1.25)$$

avec γ le taux de cisaillement et C la concentration en A ou B, qui est donc la concentration caractéristique du problème considéré. En l'absence de mouvement du substrat, la discussion se porte alors sur l'interaction entre la réaction et la diffusion, le nombre de Damköhler se construit alors rigoureusement comme le nombre de Péclet (cf. 1.1) sauf que le temps caractéristique du cisaillement devient un temps caractéristique construit sur une concentration C :

$$Da = \frac{s_0^2/D}{k^{-1}C^{1-(m+n)}}, \quad (1.26)$$

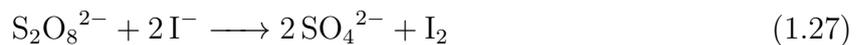
Tout l'intérêt du mélange réactif se situe donc dans cette compétition entre réaction et diffusion, réaction et advection. En quoi l'efficacité du mélange des réactifs initiaux influe sur la production chimique ?

D'un point de vue théorique, Ranz en 1983 adapte le formalisme de la transformation étudiée plus haut [5] au mélange réactif en y ajoutant des termes sources chimiques [22, 23]. Il discute notamment de la manière dont ces termes sources non linéaires $C_A C_B$ peuvent s'interpréter dans les différentes limites de réactions rapides, auto-excluantes entre A et B, et lentes, où A et B ont eu le temps de s'interpénétrer. Notre approche dans cette thèse

est différente : plutôt que de traiter le terme non linéaire, nous traiterons les flux d'arrivée des réactifs dans la zone de réaction.

Pour une étude expérimentale du mélange réactif, il faut pouvoir visualiser au moins un des réactifs ou le produit formé afin de pouvoir mesurer de façon non intrusive des concentrations. En outre, une autre difficulté est que chaque réaction possède sa propre cinétique qu'il faut pouvoir adapter aux phénomènes que l'on observe si on veut faire varier le Damköhler et explorer différents régimes cinétiques.

En 1958, Danckwerts s'intéresse aux réactions chimiques dans un contexte de mélange et introduit la notion de mélange à l'échelle moléculaire [24]. En effet, il comprend que la vitesse moyenne d'une réaction homogène (i.e. qui se déroule complètement dans une phase) dépend du degré d'avancement de ce mélange : maîtriser celui-ci permet donc de maîtriser la réaction. Par la suite, il développe des expériences de mélanges réactifs très intéressantes en utilisant des *clock reactions*. Une *clock reaction* est un mélange complexe de composés chimiques en réaction dans lequel l'apparition d'une propriété observable se produit après un temps d'induction prévisible. Ces réactions sont donc très utiles pour l'étude du mélange réactif car elles incorporent une information de temps. Dans ses études, Danckwerts utilise les réactions suivantes [25] :



Dans la réaction 1.27 les ions persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) réagissent lentement avec les ions iodure (I^-) pour former du diiode (I_2). Le diiode formé réagit alors instantanément avec les ions thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) pour créer des ions iodes qui réagissent à nouveau avec les ions persulfate. Ces réactions se déroulent en présence d'amidon qui forme avec le diiode un complexe de couleur bleu. Dès que le thiosulfate est épuisé, le diiode cesse d'être consommé et commence à complexer avec l'amidon, donnant à la solution une couleur bleue. Le temps de réaction τ est ici fixé par la concentration initiale en ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). On peut donc mesurer des temps : les parties du fluide bleues sont les régions où l'âge moyen des molécules est plus grand que τ (cf. figure 1.6).

Dans le même esprit, Bourne, dans les années 1980, s'intéresse aux réactions chimiques et utilise des réactions qui se déroulent également en deux étapes et font apparaître un composé coloré [26–28] :



Le produit S est noir, c'est donc le produit S que l'on mesure par absorption. En faisant varier les temps de réaction à travers les concentrations en réactifs, on acquiert une information sur l'efficacité du mélange : la quantité de produit S est fonction de la fréquence avec laquelle le produit R a rencontré du B.

Ces réactions sont intéressantes et permettent d'étudier en partie les mélanges réactifs, mais les mécanismes réactionnels se déroulent en deux étapes, ce qui reste donc compliqué pour l'application à la mécanique des fluides. En outre, le produit coloré n'est pas fluorescent, ce qui signifie que les mesures ne peuvent se faire que par absorption.

Parallèlement, l'usage d'indicateurs colorés de pH est très apprécié pour étudier le mélange en présence de réactions. Breidenthal (1981) a été ainsi le premier à effectuer des

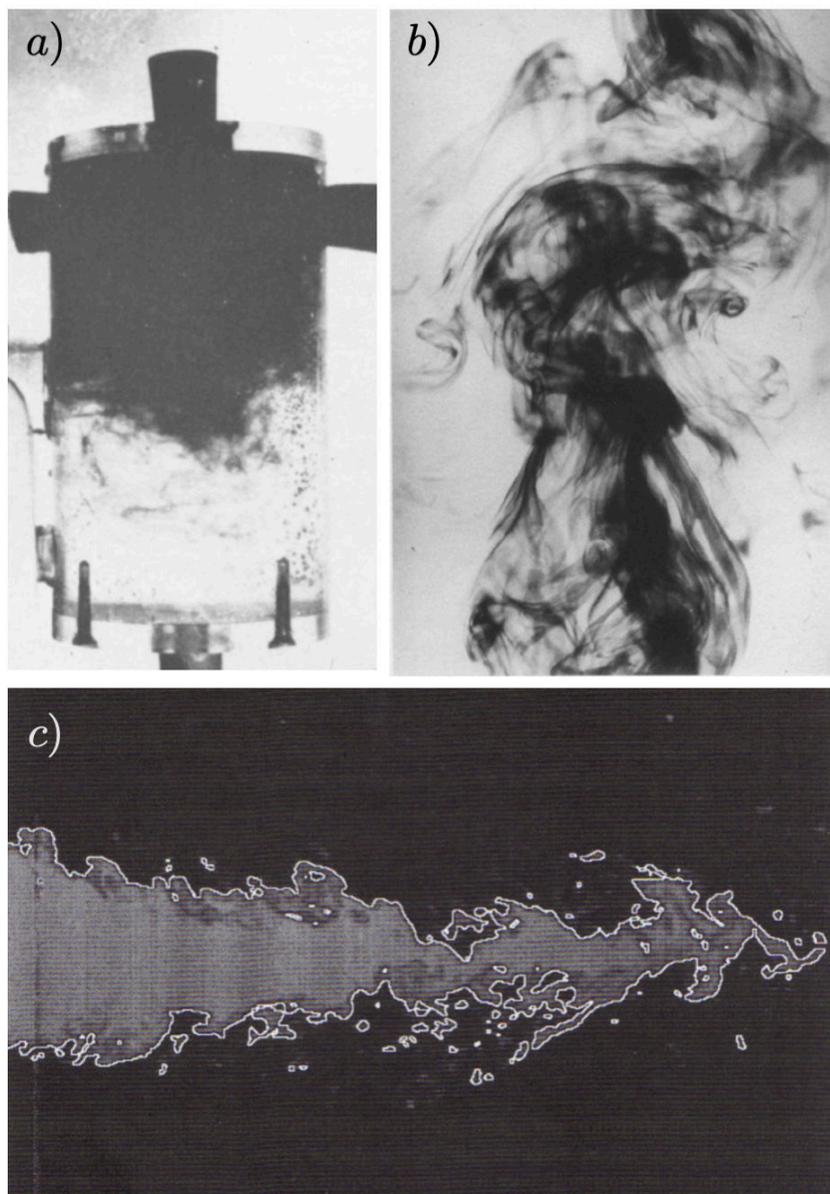


FIGURE 1.6 – a) Utilisation d'une *clock reaction* créant un produit bleu après un temps spécifique τ pour visualiser une expérience de mélange réactif, tiré de [25]. b) Photographie d'un jet flottant visualisé à l'aide d'un indicateur coloré de pH. Le fluide sombre correspond à des concentrations supérieures à un seuil particulier. Cette photographie permet de visualiser clairement les structures lamellaires du jet turbulent, tiré de [29]. c) Photographie d'un jet réactif. La technique de visualisation, utilisant une espèce fluorescente dont l'intensité de la fluorescence est très sensible au pH, permet de mettre en évidence l'interface de réaction-diffusion (en blanc sur cette photographie), tiré de [30].

mesures quantitatives du mélange sur une couche de cisaillement libre en introduisant un indicateur de pH dans un courant de fluide [31]. Les indicateurs de pH sont des molécules qui changent de couleur en fonction de l'acidité (au sens de Brønsted) de la solution dans laquelle elles évoluent. L'indicateur coloré de pH est donc associé à une réaction acido-basique. Dans toutes les études, on observe la progression d'un titrage acide-base dans

le récipient expérimental. L'indicateur permet alors l'identification de tous les fluides dont la concentration est supérieure à une valeur préétablie. La plupart des réactions acido-basiques sont connues pour être rapides ($k > 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$), elles sont donc particulièrement adaptées à l'étude des écoulement turbulents et jets.

On peut citer en exemple les travaux de Corriveau (1993) qui utilise le rouge de phénol comme indicateur de pH pour étudier le mélange dans les jets turbulents [29]. Le rouge de phénol se trouve être jaune en milieu acide et rouge en milieu basique, sa zone de virage se situe entre $\text{pH} = 6.6$ et $\text{pH} = 8.4$. Dans son étude, Corriveau introduit le rouge de phénol dans l'eau du réservoir ainsi que dans celle du réservoir source destinée à produire le jet. La couleur la plus claire de l'indicateur étant obtenue en milieu acide, il ajoute un acide dans le premier réservoir, et une base dans le second qui se trouve alors être plus foncé que le liquide du premier réservoir. Lorsque le fluide entraîné est neutralisé par le liquide source, l'indicateur de pH change de couleur. La turbulence met les deux fluides en contact et la diffusion moléculaire produit la neutralisation. Ce qu'on observe sur la figure 1.6 en noir, correspond donc à des concentrations au dessus du seuil critique au delà duquel le pH est supérieur à 8.4.

Dans le même esprit, d'autres études utilisent la dépendance au pH de l'intensité de la fluorescence de la fluorescéine [32,33]. En effet, la fluorescéine dans sa forme acide n'est pas fluorescente, tandis qu'elle l'est dans sa forme basique, on peut donc s'en servir comme indicateur de pH. Le principe est exactement le même que pour un indicateur coloré de pH : associée à une réaction acido-basique, la présence de fluorescence signifie qu'on a dépassé un certain seuil de concentration. Grâce à cette technique expérimentale, Dahm et Dimotakis (1987) [34], et Villiermaux (1995) [30] ont pu visualiser des jets réactifs en réalisant des coupes laser de l'écoulement (cf. figure 1.6).

Cependant, cette méthode ne permet pas d'obtenir les concentrations effectives en réactifs et produits. En outre, si les réactions acido-basiques sont très bien adaptées à la visualisation des phénomènes rapides comme les écoulements turbulents, elles sont nettement moins pertinentes dès lors qu'il s'agit d'explorer les régimes où $Da \sim 1$ et $Da < 1$, excluant ainsi l'étude des phénomènes dont l'échelle de temps est plus longue.

Des études utilisent également la dépendance en température de la fluorescence de certains fluorophores pour mesurer la température dans les flux liquides [35,36]. La plupart des réactions chimiques sont exothermiques ou endothermiques, elles s'accompagnent donc d'un dégagement de chaleur ou d'une diminution de la température. Cette technique de dépendance à la température est utilisée par exemple pour étudier les processus mis en jeu dans la synthèse du phosphore [37]. Mais encore une fois, nous ne pouvons pas obtenir les concentrations effectives en réactifs et produits avec cette méthode.

Enfin, les techniques de visualisation par fluorescence sont utilisées depuis plusieurs dizaines d'années en biologie ainsi qu'en recherche médicale, ces méthodes permettent de sonder les interactions dynamiques des acides nucléiques et des protéines via la technique du FRET (*Förster (or Fluorescence) Resonance Energy Transfer*) [38], d'imager des tissus biologiques telles que les membranes neuronales [39], ou encore de mettre en évidence des liaisons ou dissociations entre molécules actives au cours de réactions chimiques, comme se fut le cas pour l'adénosine triphosphate, ou ATP [40].

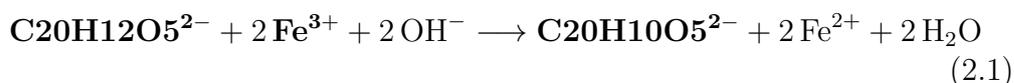
Ce bref état de l'art en matière de mélange réactif met en exergue la difficulté de procéder à leur étude expérimentale. Les approches présentées dans ce chapitre montrent

que pour étudier le mélange réactif, l'idéal serait d'avoir une réaction dont les réactifs, ou les produits soient fluorescents, afin de pouvoir visualiser et mesurer quantitativement l'effet de la chimie, et surtout avoir une réaction à cinétique réglable pour pouvoir jouer sur le temps caractéristique de la chimie. C'est là le point fort de la réaction utilisée dans cette thèse : elle remplit ces deux conditions, ce qui nous permet d'étudier quantitativement plusieurs configurations du mélange réactif dans les chapitres suivants.

CHAPITRE 2

ÉTUDE DE LA RÉACTION CHIMIQUE

Avant de s'intéresser au mélange réactif à proprement parler, il s'agit dans ce chapitre de présenter la réaction chimique utilisée tout au long de cette thèse qui nécessite une description précise avant de pouvoir la transposer à l'étude des phénomènes physiques de la mécanique des fluides tels que le mélange. Cette réaction est une réaction qui provient des sciences médico-légales et qui est employée pour détecter les traces de sang potentielles sur les lieux de crimes [41]. Cette réaction s'établit entre la fluorescine (l'espèce réductrice) et le ferricyanure de potassium (l'espèce oxydante), pour produire de la fluorescéine qui est fluorescente en solution. Dans un soucis de clarté et de concision, nous attribuons aux différentes molécules de la réaction chimique des lettres qui faciliteront leur emploi dans la suite du manuscrit :



Après avoir décrit la fluorescéine ainsi que les facteurs pouvant influencer sa fluorescence (§2.1), nous nous intéresserons au réactif qu'est la fluorescine, et nous décrirons les mécanismes de réaction (§2.2). Enfin, nous aborderons la cinétique de réaction qui sera décrite avec précision à travers l'étude des différents facteurs influençant la vitesse de réaction (§2.3).

2.1 Un produit fluorescent...

2.1.1 Description de la fluorescéine

La fluorescéine, de formule chimique $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_5^{2-}$ sous sa forme dianion en solution, est une substance chimique complexe composée de deux molécules de phénol liées à un

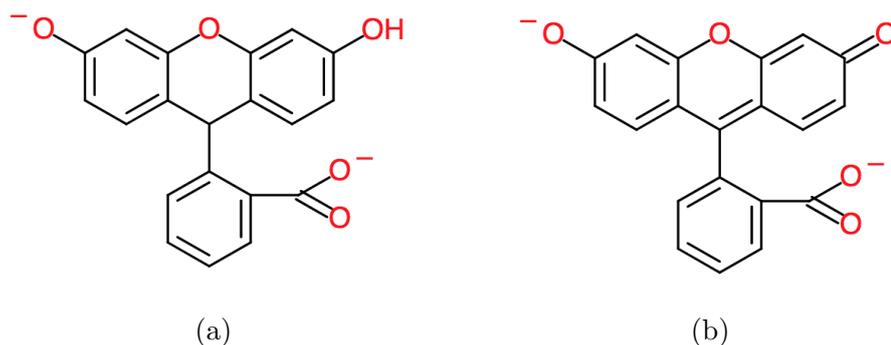


FIGURE 2.1 – Formules topologiques des molécules de a) Fluoresceine ($C_{20}H_{14}O_5^{2-}$) et de b) Fluorescéine ($C_{20}H_{12}O_5^{2-}$).

cycle pyrane lui-même relié à un acide benzoïque dont on peut voir la formule topologique en figure 2.1b. La fluorescéine fut synthétisée pour la première fois en 1871 par Adolf von Bayer qui la nomma dans un premier temps *résorcinephthaléine* car synthétisée à partir d'anhydride phtalique $C_8H_4O_3$, et de résorcine $C_6H_4(OH)_2$ [42]. Une deuxième méthode de préparation de la fluorescéine utilise l'acide méthanesulfonique CH_4O_3S comme catalyseur de l'acide de Brønsted [43]. L'équation 2.1 montre une autre manière d'obtenir de la fluorescéine à partir de fluoresceine et de ferricyanure de potassium, cependant, ce n'est pas à proprement parler une synthèse puisque la fluoresceine et elle-même obtenue à partir de la fluorescéine (cf. §2.2.2).

Sous forme solide, elle se présente comme une poudre rouge orangée soluble dans l'eau ($700 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ à 20°C). Lorsqu'elle est en solution aqueuse, elle se trouve sous la forme d'une solution de couleur verte qui fluoresce, lorsque excitée à la bonne longueur d'onde. Aux fortes concentrations, la solution de fluorescéine est plutôt de couleur rouge et ne fluoresce plus. À noter que sous sa forme solide la fluorescéine n'est pas fluorescente. Son pic d'émission se situe dans le vert, pour une longueur d'onde centrée autour de 521 nm tandis que son pic d'absorption est centré autour de 494 nm. La figure 2.2 représente les spectres d'émission et d'absorption de la fluorescéine.

La fluorescéine est un des colorants les plus utilisés du fait de son fort rendement quantique en fluorescence $\phi = 0.9$ (i.e. le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés), et de sa grande photo-stabilité. C'est la présence d'une structure polycyclique qui permet la délocalisation des électrons et confère alors des propriétés de fluorescence à la molécule. La délocalisation des électrons crée une région où ces électrons n'appartiennent pas à une seule liaison ou atome, mais à un groupe. Les différences de probabilités de présence dans deux régions de l'espace voisines s'amoindrissent (on peut donner l'image d'un déplacement continu des électrons entre deux liaisons π consécutives). On a donc des formes mésomères telles que l'énergie du système est minimale : la molécule est stabilisée par délocalisation des électrons. A chaque double liaison ajoutée, le système absorbe des photons de plus grande longueur d'onde et donc de plus basse énergie. La présence d'une séquence suffisamment longue de doubles liaisons π conjuguées dans une molécule organique crée un nuage électronique délocalisé pouvant entrer en résonance avec le rayon incident. Toute augmentation de la délocalisation des électrons sur les orbitales π crée un décalage des spectres d'absorption et d'émission vers les hautes longueurs d'ondes et augmente le rendement de fluorescence.

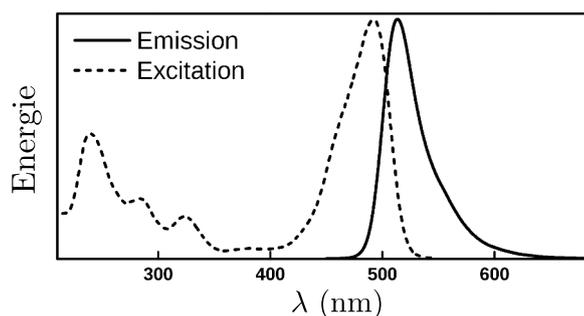


FIGURE 2.2 – Spectres d’excitation et d’émission de la fluorescéine. [44]

Il faut néanmoins noter que la fluorescence de la solution varie suivant plusieurs paramètres qu’il s’agit de connaître et de quantifier du moment qu’on s’attache à opérer des mesures de fluorescence.

2.1.2 Facteurs influençant la fluorescence

La fluorescéine en tant que molécule fluorescente a fait l’objet de nombreuses études qui ont permis de connaître finement ses comportements de fluorescence en fonction de plusieurs facteurs [45–52]. Ces facteurs peuvent augmenter ou diminuer son rendement quantique voire définitivement éteindre la fluorescence.

La figure 2.3 met en évidence trois paramètres qui influencent la fluorescence de la fluorescéine que sont l’intensité du laser, le pH et la température de la solution. En effet, l’intensité du laser avec laquelle est excitée la solution de fluorescéine influe sur la fluorescence émise : la figure 2.3a. montre que plus l’intensité du laser est élevée, plus le signal récupéré de fluorescence est important. Cette dernière augmente linéairement avec l’intensité du laser. La température possède un effet inverse : l’augmentation de la température a pour effet de faire diminuer l’intensité de la fluorescence comme l’illustre la figure 2.3b. Ce phénomène s’explique par le fait que l’agitation thermique augmente avec la température, donc la fréquence de collisions entre molécules augmente également, ce qui a pour conséquence d’accroître la probabilité de conversion non-radiative vers l’état fondamental et diminue ainsi le rendement quantique [53]. Une variation de l’ordre de 0.1% du signal est observée par degré Celsius. Les expériences réalisées dans cette étude se font en majorité à température ambiante (entre 21 et 25°C), on peut donc considérer dans les expériences qui suivent que la variation de fluorescence par l’effet de la température est négligeable. Le dernier paramètre mis en évidence par la figure 2.3 est le pH. On constate sur la figure 2.3a que la fluorescence est fortement impactée par le pH : au-delà d’un pH de 8.5, la fluorescence reste constante, en revanche en deçà de cette valeur, de petites variations de pH peuvent avoir un fort effet sur l’intensité de la fluorescence : en passant d’une solution de pH 7 à pH 6, la fluorescence diminue de plus de 50%. La protonation ou la déprotonation de groupes fonctionnels modifient profondément de nombreux fluorophores, soit au niveau de leur rendement quantique par rapport aux autres processus non radiatifs, soit en modifiant le coefficient d’extinction de la fluorescence [54], connaître le pH des solutions utilisées est donc primordial. La fluorescéine utilisée se présente sous la forme dianion qui ne se trouve qu’en milieu basique. Les expériences menées dans cette thèse ne se font qu’en solution dont le pH est supérieur à 12, les variations de pH éventuelles, pour

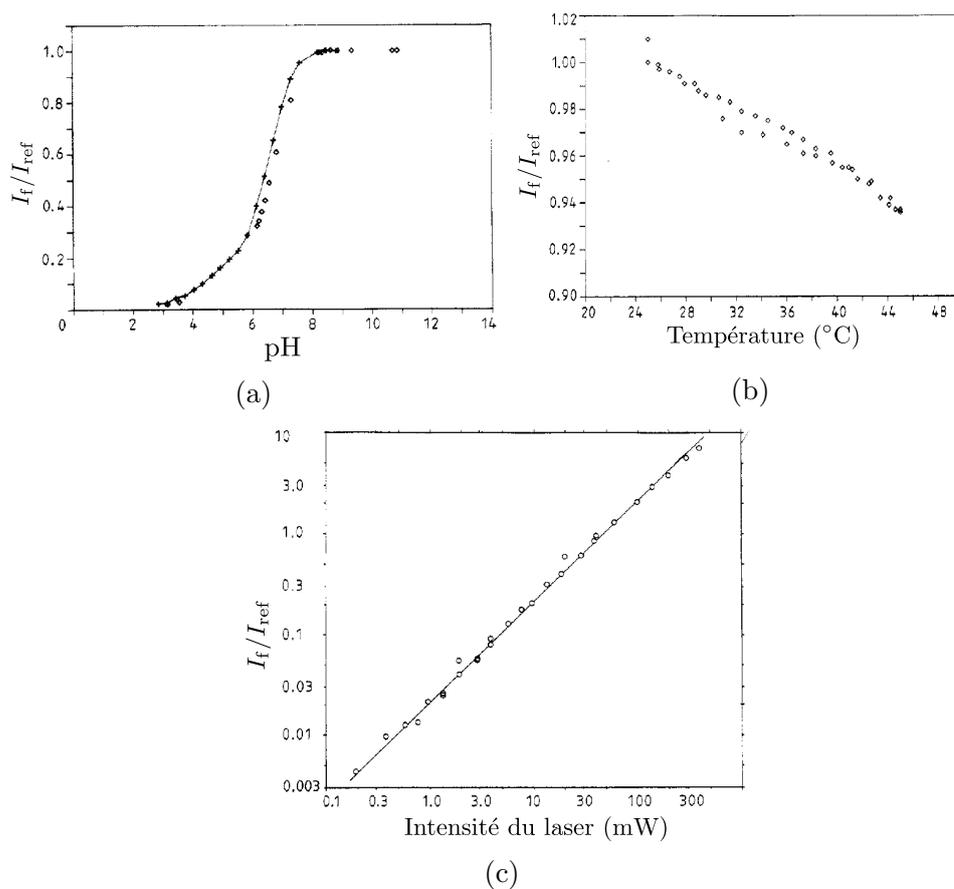


FIGURE 2.3 – Influence de différents paramètres sur la fluorescence de la fluorescéine. a) Influence du pH. b) Influence de la température. c) Influence de l'intensité du laser. Extraits de [46, 47, 49, 52].

peu qu'elles soient inférieures à 4 mesures de pH, n'influent donc pas sur la fluorescence de la fluorescéine.

Un autre facteur influençant de façon non négligeable la fluorescence de la fluorescéine est évidemment la concentration : la quantité de lumière ré-émise par fluorescence est directement proportionnelle à l'intensité de lumière reçue par les molécules, ainsi qu'à la concentration locale en colorant. Cela étant, l'intensité de la lumière incidente est atténuée par absorption lors de son passage au travers de la solution lorsque celle-ci est très concentrée en fluorescéine. Cette atténuation suit la loi de Beer-Lambert, fonction de la distance parcourue dans le milieu considéré et de la concentration en fluorophore :

$$I = I_0 e^{-\epsilon l C} \quad (2.2)$$

avec C la concentration molaire, l l'épaisseur de la cuve, ϵ le coefficient d'extinction molaire (en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$), et I l'intensité lumineuse. La figure 2.4 montre la courbe reliant la concentration en fluorescéine et l'intensité de la fluorescence qui en résulte. Le protocole suivi consiste à illuminer une solution de fluorescéine à différentes concentrations par une nappe laser à 488 nm, tandis que des clichés sont pris pour un jeu fixe de paramètres d'acquisition. Les mesures d'intensité sont moyennées sur un carré de 1 cm de côté. On constate alors que concentration et fluorescence sont reliées par une loi linéaire jusqu'à

une certaine concentration ($\sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) au delà de laquelle on observe une saturation (figure 2.4). Cette perte de linéarité survient pour des concentrations en fluorescéine élevées, dans cette configuration la lumière du laser n'arrive pas à traverser la solution comme on peut le voir sur les deux tubes à essai les plus à droite de la figure 2.4. Ce régime d'extinction de la fluorescence (ou *quenching*) est appelé régime de Perrin [55] qui est le régime où même la lumière ne rentre plus puisqu'elle est diffusée et réabsorbée avant d'avoir traversée l'échantillon. On s'assure donc dans la suite de cette étude de rester à des concentrations en fluorescéine inférieures à $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pour garantir une bonne lecture de la concentration en fluorescéine. La courbe de la figure 2.4 est essentielle à toute expérience effectuée, en ceci qu'elle permet de mesurer quantitativement la concentration en produit formé et cela de manière non intrusive. Elle est réalisée pour chaque expérience présentée dans ce manuscrit.

Enfin, le dernier phénomène à prendre en compte lorsqu'on utilise un fluorophore est le photo-blanchiment (ou *photobleaching*). Le photobleaching est un processus lors duquel une molécule est rendue non fluorescente [56], c'est un phénomène irréversible par lequel le cycle répété d'un fluorophore entre l'état fondamental et l'état excité entraîne des dommages moléculaires avec une réduction graduelle de l'intensité d'émission de fluorescence dans le temps. Ainsi, une fois que les molécules ont subi le photobleaching elles ne fluorescent plus, et cela de façon irréversible, c'est par ailleurs en tirant parti de cette propriété que B. Metzger mesure des coefficients de diffusion en éteignant une bande de solution fluorescente par photobleaching puis en laissant diffuser à travers cette bande la solution fluorescente non atteinte par le photobleaching [20].

Le photobleaching est un phénomène présent dans nos expériences qui résulte de l'illumination continue du fluide par la nappe laser de visualisation. L'emploi d'un laser avec

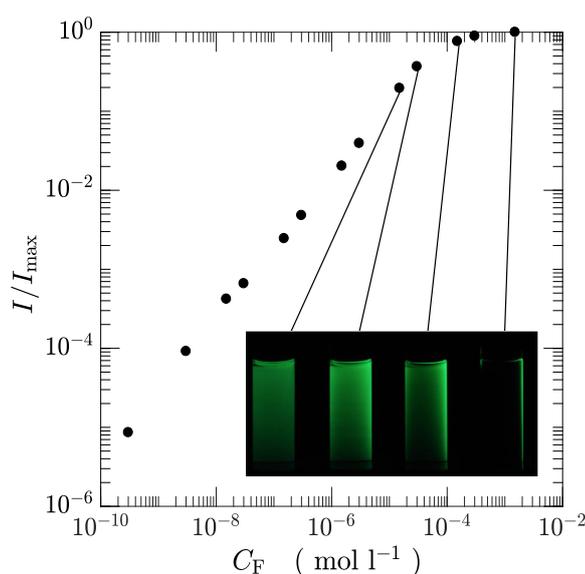


FIGURE 2.4 – Courbe de calibration de l'intensité de la fluorescence en fonction de la concentration en fluorescéine. L'insert représente les tubes à essai contenant quatre solutions de fluorescéine à quatre concentrations différentes, de gauche à droite : 0.01, 0.05, 0.1, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

une forte intensité permet d'obtenir des images de qualité avec un fort contraste puisque l'intensité de la fluorescence augmente avec l'intensité excitatrice. Cela engendre néanmoins un photobleaching rapide et important. Pour limiter ce phénomène, il faut donc trouver le bon compromis afin d'obtenir des images lumineuses sans que la fluorescence ne s'éteigne dans le temps. On peut contrôler le photobleaching en réduisant l'intensité ou la durée de l'exposition à la lumière. Lors de certaines expériences, pour limiter au maximum cet effet, les acquisitions d'images sont synchronisées avec un obturateur à diaphragme, ou *shutter*, qui ne s'ouvre pour laisser passer le faisceau laser que le temps des acquisitions. L'effet du photobleaching est alors atténué au point d'être négligeable.

Tous ces facteurs impactant la fluorescence de la fluorescéine sont donc à considérer dans les expériences à mener. La fluorescence du produit, bien que sensible, est un avantage incontestable de la réaction chimique présentée ici, d'autant plus que les réactifs utilisés pour produire de la fluorescéine sont non fluorescents, ce qui signifie que la fluorescence mesurée est la mesure non altérée de la concentration en produit formé.

2.2 ... à partir d'un réactif transparent

2.2.1 Fluorescéine et mécanisme d'oxydation

La fluorescéine est la forme oxydée de la fluoresceine (figure 2.1a), qui en solution est transparente et non fluorescente. La réaction transformant A en F (cf. réaction 2.1) est donc une réaction d'oxydoréduction mettant en jeu des transferts d'électrons. Le terme d'oxydation est employé pour la première fois par Lavoisier qui en 1772 met en évidence le rôle de du dioxygène dans certaines réactions [57]. Il propose alors une première définition de l'oxydation comme une combinaison avec l'oxygène. C'est de cette définition initiale que provient la définition commune de considérer une oxydation comme la réaction chimique dans laquelle un composé se combine avec un ou plusieurs atomes d'oxygène, par exemple l'oxydation du fer qui produit la rouille. Cependant, il faut attendre la découverte de l'électron par Joseph John Thomson en 1897, ainsi que l'introduction du modèle atomique par Niels Bohr en 1913 [58] pour qu'une nouvelle définition de l'oxydation émerge. À la lumière de ces nouveaux modèles, se développe le concept actuel de l'oxydoréduction qui est compris en termes de transferts d'électrons : une oxydation est définie alors par une perte d'électrons, et une réduction par un gain d'électrons. Ainsi, les combinaisons avec l'oxygène ne sont qu'un cas particulier des réactions d'oxydoréduction. L'oxydation d'un corps s'accompagne toujours de la réduction d'un autre (les électrons ne peuvent pas circuler seuls et sont nécessairement captés), d'où la notion de réaction d'oxydoréduction, qui traduit la simultanéité de la réduction et de l'oxydation. L'oxydation est une demi-réaction de l'oxydoréduction et la réduction est l'autre demi-réaction, c'est pour cela qu'une réaction d'oxydoréduction met en jeu deux couples d'oxydoréduction constitués chacun d'une espèce oxydante et de l'espèce réductrice associée. À chaque couple d'oxydant et de réducteur, est associé un potentiel d'oxydoréduction noté E_0 , qui est une grandeur empirique exprimée en volts.

Dans les solutions aqueuses, le potentiel d'oxydoréduction est une mesure de la tendance de la solution à gagner ou à perdre des électrons lorsqu'elle est soumise à un changement par l'introduction d'une nouvelle espèce. Une solution ayant un potentiel de réduction plus élevé (plus positif) que la nouvelle espèce aura tendance à gagner des

électrons de la nouvelle espèce (i.e. à être réduite par l'oxydation de la nouvelle espèce) et une solution ayant un potentiel de réduction plus faible (plus négatif) aura tendance à perdre des électrons de la nouvelle espèce (i.e. à être oxydée par la réduction de la nouvelle espèce). Comme les potentiels absolus sont pratiquement impossibles à mesurer avec précision, les potentiels de réduction sont définis par rapport à une électrode de référence. Les potentiels de réduction des solutions aqueuses sont déterminés en mesurant la différence de potentiel entre une électrode de détection inerte en contact avec la solution et une électrode de référence stable reliée à la solution par un pont de sel. L'électrode de détection agit comme une plate-forme pour le transfert d'électrons vers ou depuis la demi-cellule de référence. Elle est généralement en platine, bien que l'or et le graphite puissent également être utilisés. La demi-cellule de référence est constituée d'un étalon d'oxydoréduction de potentiel connu. L'électrode standard à hydrogène (SHE) est la référence à partir de laquelle tous les potentiels d'oxydoréduction standards sont déterminés et on lui a attribué un potentiel de demi-cellule arbitraire de 0,0 V. Cependant, elle est fragile et peu pratique pour une utilisation de routine en laboratoire. C'est pourquoi d'autres électrodes de référence plus stables, comme le chlorure d'argent et le calomel saturé (SCE), sont couramment utilisées en raison de leurs performances plus fiables. On définit une différence de potentiel δE_0 propre à chaque réaction d'oxydoréduction : $\delta E_0 = E_0(\text{couple1}) - E_0(\text{couple2})$.

Le mécanisme d'oxydation de la réaction utilisée ici est de type Gif-Fenton. Selon [59], il se fait en deux étapes correspondant chacune à une perte simultanée d'un proton H^+ et d'un électron avec formation d'un intermédiaire radicalaire comme illustré par la figure 2.5. Pour ce qui est de la réduction de la fluorescéine en fluoescine avec perte de fluorescence, il s'agit du même mécanisme, mais inversé : cette fois les deux étapes correspondent au gain d'un proton H^+ et d'un électron qui ont pour conséquence de briser la double liaison responsable de la fluorescence. Pour oxyder la fluoescine, qui est un réducteur, nous choisissons d'utiliser une solution de ferricyanure de potassium. Le ferricyanure de potassium se présente sous la forme de petits cristaux rouges qui, une fois en solution, se dissocie suivant l'équation 2.3 puis 2.4 pour former une solution de couleur jaune pâle à jaune foncée suivant sa concentration. C'est avec les ions Fe^{3+} que la fluoescine réagit.

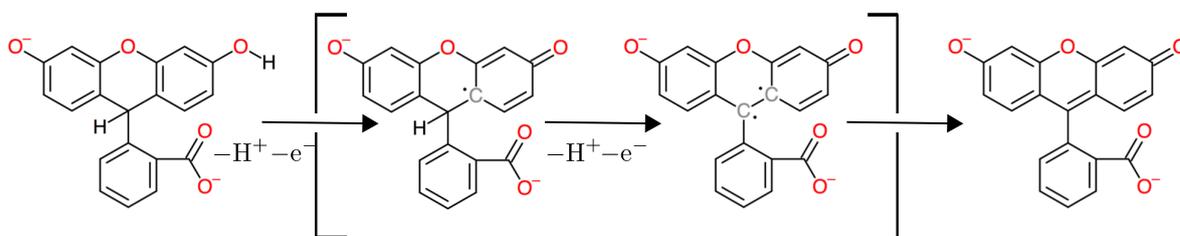


FIGURE 2.5 – Mécanisme d'oxydation de la fluorescéine en fluoescine par la perte successive de deux électrons et de deux protons avec formation d'un intermédiaire radicalaire.

Les couples d'oxydo-réduction impliqués dans cette réaction sont $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5^{2-}/\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_5^{2-}$ associés aux demi-équations 2.5 et 2.6.



Le potentiel redox du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, très bien documenté dans la littérature, vaut 0.77 V [60]. En revanche, nous ne connaissons pas celui du deuxième couple. Pour le connaître nous procédons à des mesures de voltampérométrie cyclique.

La figure 2.6 représente le voltamogramme d'une solution de A en milieu basique. Le pic correspondant au potentiel le plus élevé ne doit pas être pris en compte, il représente l'électrolyse de l'eau (les solutions sont en solution aqueuse); il en est de même pour le pic inversé à -50 mV, qui représente la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau. Mais si on s'intéresse au centre du voltamogramme, on note la présence de deux oxydations successives qui correspondent aux deux étapes dans le mécanisme d'oxydation de la figure 2.5 (avec perte d'un électron et d'un proton H^+ à chaque étape). La première oxydation se situe à 0.33 V tandis que la deuxième oxydation se situe à 0.66 V et correspond à l'apparition de la fluorescence. Les potentiels redox sont résumés dans le tableau 2.1 et permettent de confirmer l'oxydation de la fluorescine par les ions Fe^{3+} , puisque le potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est supérieur aux deux potentiels du couple (F/A). On peut, à partir des deux demi-équations 2.5 et 2.6, écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation de la fluorescine en fluorescéine en milieu basique (équation 2.7). Cette réaction est la réaction utilisée tout au long de cette thèse.



Pour simplifier les écritures, la réaction 2.7 est par la suite écrite de la manière suivante :



La réaction est irréversible, donc les ions Fe^{2+} créés n'ont pas d'influence sur le produit F.

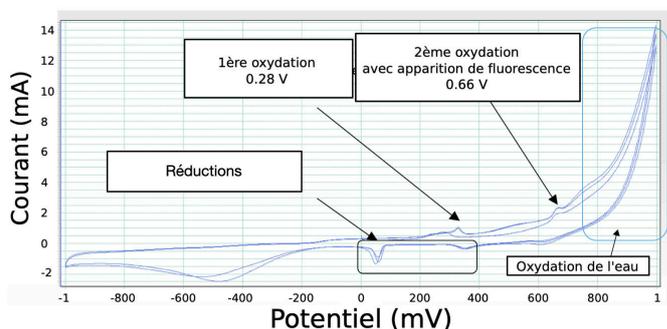


FIGURE 2.6 – Voltamogramme d'une solution de A. Les mesures sont faites par voltampérométrie cyclique. On utilise ici un dispositif à trois électrodes. Il s'agit d'utiliser une électrode de référence (en chlorure d'argent pour notre étude), une électrode de travail (en platine), et une contre-électrode (en platine également).

TABLE 2.1 – Potentiels standards d'oxydo-réduction des couples utilisés.

Oxydant	Potentiel standard (V)	Réducteur
Fe^{3+}	0.77	Fe^{2+}
$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_5^{2-}$	0.66	$\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_5^{2-}$
$\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_5^{2-}$	0.33	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5^{2-}$

2.2.2 Préparation de la fluorescine

La fluorescine, qui constitue le réactif fondamental de la réaction puisque c'est celui-ci qui après oxydation se transforme en produit fluorescent, peut être trouvé dans le commerce sous l'aspect d'une fine poudre jaune (à ne pas confondre avec la fluorescéine qui se présente sous la forme d'une poudre rouge). Sous cette forme, ce réactif présente toutefois des complications notoires. En effet, dès que le flacon contenant la poudre est ouvert, la fluorescine s'oxyde en quelques minutes au contact de l'oxygène de l'air, devenant fluorescente et par ce fait, inutilisable dans les expériences. Pour palier cette difficulté, la fluorescine est directement préparée au laboratoire à partir de la fluorescéine sodium, très facile à se procurer et à conserver. La réduction de F en A est similaire au mécanisme d'oxydation de A en F : il s'agit d'une réduction qui se traduit par le gain de deux électrons et de deux protons H^+ . Le réducteur choisit pour réduire F est le zinc que l'on utilise sous forme de poudre. Les couples rédox impliqués sont $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5^{2-}/\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_5^{2-}$ et Zn^{2+}/Zn (dont le potentiel standard est égal à -0.76 V) associés aux deux demi-équations 2.6 et 2.9. L'équation bilan de la réduction de F en A est donné par l'équation 2.10.



La méthode de préparation de la fluorescine est empruntée aux sciences médico-légales qui l'utilisent pour détecter les traces de sang (la fluorescine réagit avec le fer présent dans le sang) [41]. En pratique, le protocole pour préparer une solution de fluorescine à $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ est le suivant : 0.25 g de poudre de fluorescéine sodium est dissoute dans 50 ml d'eau distillée, en quelques secondes la totalité de la fluorescéine est solubilisée et forme une solution de couleur orangée soutenue. On ajoute ensuite 7.5 g de poudre de zinc ainsi que 3 g de pastilles d'hydroxyde de sodium, le mélange obtenu est agité pendant trois à quatre minutes. La réaction est modérément exothermique, un échauffement du flacon peut donc être remarqué. Lorsqu'on cesse d'agiter, la solution est grise en raison des particules de zinc qui ne se sont pas dissoutes. Le flacon contenant la solution est fermé, entouré de papier aluminium pour le protéger de la lumière, puis le zinc en excès est laissé à sédimenter pendant une heure. Après ce délai, la poudre de zinc s'est déposée au fond du flacon tandis que la solution apparaît incolore. La solution de fluorescéine initialement fluorescente ne fluoresce plus : c'est la solution de fluorescine que nous utiliserons.

Pour déterminer la concentration de la solution obtenue, une comparaison entre la fluorescence d'une solution de fluorescéine et la fluorescence d'une solution de A après oxydation totale est réalisée, cette mesure permet de s'assurer que la concentration de

la solution de A est la même que celle de la solution de F initiale, soit dans notre cas $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Après comparaison, il apparaît que la réduction de F en A est totale.

Si la solution reste en contact avec la poudre de zinc en excès dans un flacon fermé, la solution peut rester incolore pendant plusieurs semaines ; il est cependant préférable de l'agiter 20 minutes avant de la réutiliser pour être sûr qu'elle ne fluoresce pas du tout, il suffit alors de prélever la solution délicatement pour ne pas prélever la poudre de zinc restée en excès.

2.3 Étude de la cinétique

La cinétique chimique est l'étude de la vitesse des réactions chimiques : certaines réactions sont très rapides et ne durent que quelques nanosecondes, d'autres sont tellement lentes qu'elles durent plusieurs années.

Pour utiliser cette réaction dans le cadre de l'étude du mélange réactif, il faut connaître la vitesse de réaction afin de prédire l'apparition du produit. Il s'agit donc dans ce paragraphe de déterminer à quelle vitesse la réaction s'opère et d'étudier les facteurs cinétiques qui modifient la vitesse de consommation des réactifs et de formation des produits.

2.3.1 Méthode de mesure

Pour étudier la cinétique de la réaction, on exploite le caractère fluorescent du produit créé pour connaître ses concentrations. En effet, grâce à la proportionnalité entre concentration en F et intensité de la fluorescence nous pouvons connaître à tout moment la concentration réelle de F de manière non intrusive.

Le dispositif pour étudier la cinétique de réaction est schématisé sur la figure 2.7 : une cuve remplie de B posée sur un agitateur magnétique est éclairée par une nappe laser de longueur d'onde $\lambda = 488 \text{ nm}$; perpendiculairement à la direction du faisceau laser, un appareil photo est fixé face à la cuve. Au début de l'expérience, l'agitateur magnétique est enclenché ainsi que l'intervallomètre de l'appareil photo, nous pouvons alors injecter la solution de A. La solution devient fluorescente. La cuve contenant les solutions est de forme cubique pour éviter les réflexions indésirables, une feuille de papier noire matte,

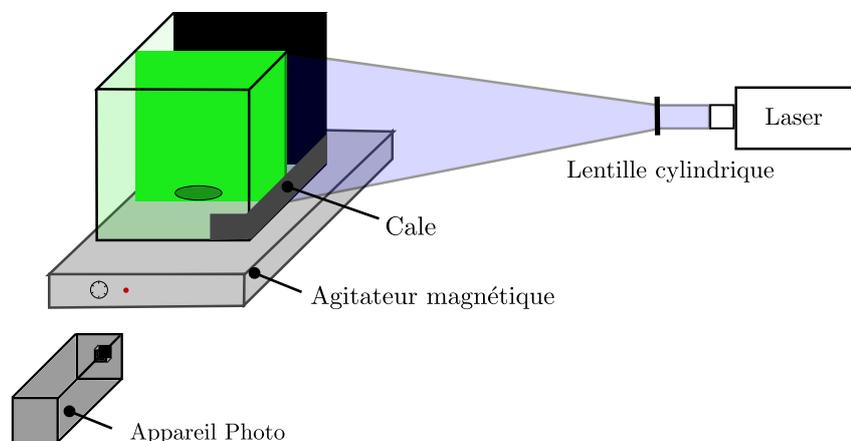


FIGURE 2.7 – Dispositif expérimental utilisé pour étudier la cinétique de réaction.

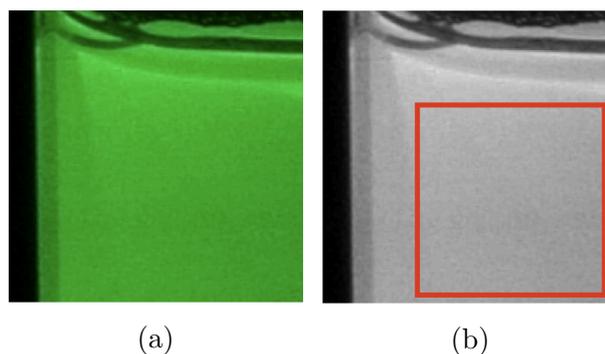


FIGURE 2.8 – a) Image brute couleur de la cuve initialement remplie de A et B au cours d’une expérience de cinétique. b) Même image que (a) mais avec seulement la composante verte, le cadre rouge représente la zone d’étude sélectionnée pour moyennner les niveaux de vert.

placée au dos de la cuve face à l’appareil photo, permet d’obtenir un bon contraste. L’agitateur magnétique est maintenu en marche pendant 5 secondes après l’ajout de A avant d’être arrêté. Afin de garantir la reproductibilité des expériences, une cale en angle droit est fixée sur l’agitateur magnétique pour permettre de placer la cuve exactement au même endroit pour chaque expérience. Ce dispositif permet de prendre des photos à intervalle régulier de la réaction qui se déroule à l’intérieur de la cuve. Cette méthode consistant à pré-mélanger les réactifs afin d’obtenir une solution initiale homogène et ainsi étudier par la suite l’effet de la réaction est traditionnellement employée en chimie, cela revient à considérer que les réactifs sont uniformément répartis dans le milieu et que l’étape limitante n’est donc pas le mélange des réactifs mais la réaction : les chimistes se placent de cette façon implicitement à des petits nombres de Damköhler.

L’image 2.8a est une image brute de la cuve éclairée par le laser, on note la présence d’un ménisque à la surface libre du fait de la petite de taille de la cuve employée. Nous extrayons de ce cliché la composante verte qui correspond au signal de fluorescence. Nous obtenons la photographie 2.8b à partir de laquelle sont extraites les données quantitatives. Pour ce faire, une zone d’étude est sélectionnée, cette zone correspond à une portion de la cuve où la solution est bien homogène tout au long de l’expérience (elle correspond au cadre rouge de l’image 2.8b), dans cette zone nous moyennons le niveau de vert des pixels, nous obtenons donc une valeur moyenne du niveau de vert de la zone d’étude qu’il s’agit ensuite de traduire en concentration molaire. En répétant cette procédure pour toutes les images que forment une expérience, on obtient la courbe 2.9 qui représente l’évolution de la concentration de F au cours du temps. Les photographies accompagnant la courbe montrent que la solution composée de A et de B, initialement non fluorescente, devient de plus en plus fluorescente au cours du temps, preuve que du produit F est créé. La concentration en F est adimensionnée par la concentration initiale en A, la courbe sature en fin de réaction à la valeur $C_F/C_{A0} = 1$, confirmant le caractère total de la réaction qui se définit par : $C_{F_{finale}} = C_{A0}$.

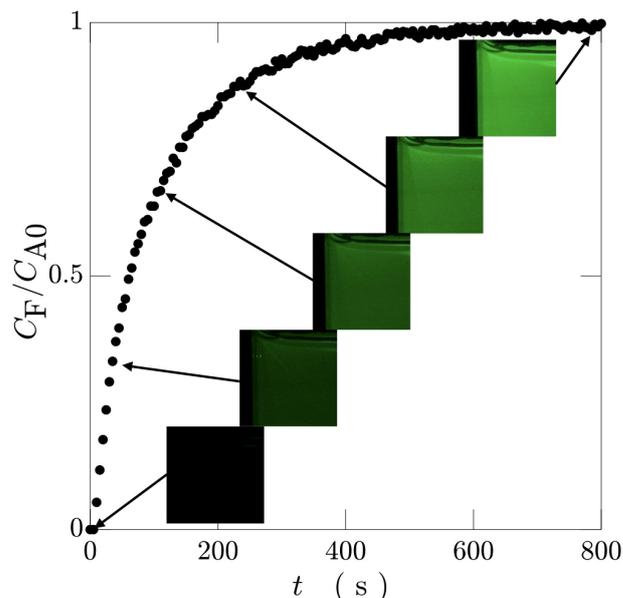


FIGURE 2.9 – Courbe représentant l'évolution de la concentration en F en fonction du temps avec cinq photographies illustrant l'avancement de la réaction. La concentration en F est adimensionnée par la concentration initiale en A. $C_{A0} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $C_{B0} = 1 \times 10^{-3}$.

2.3.2 Ordre de la réaction

Étudier la cinétique d'une réaction c'est aussi connaître son ordre. La vitesse de réaction s'écrit sous la forme :

$$v = \frac{dC_A}{dt} = -kC_A^m C_B^n, \quad (2.11)$$

où m et n sont les ordres partiels de A et B, l'ordre global de la réaction est défini par $m + n$; et k est la constante cinétique de la réaction, son unité dépend de l'ordre de cette réaction. La constante cinétique k ne dépend ni des concentrations, ni du temps, mais elle dépend d'autres facteurs que nous énonçons dans le paragraphe suivant.

Pour déterminer les ordres partiels de la réaction, nous commençons par introduire en excès un des deux réactifs, le ferricyanure de potassium B. Lorsqu'un réactif est en excès, sa concentration reste quasiment constante au cours du temps et l'ordre partiel par rapport à ce réactif n'intervient plus dans l'ordre global de la réaction, ce qui nous permet d'écrire l'équation 2.11 d'une façon différente :

$$\frac{dC_A}{dt} = -k' C_A^m. \quad (2.12)$$

Une nouvelle constante cinétique apparaît alors $k' = kC_{B0}^n$. La courbe obtenue lorsque B est introduit en excès par rapport à A est représentée sur la figure 2.9. Supposons que la réaction est d'ordre 1 ($m = 1$), dans ce cas-là, la solution de l'équation 2.12 est :

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \exp(-k't). \quad (2.13)$$

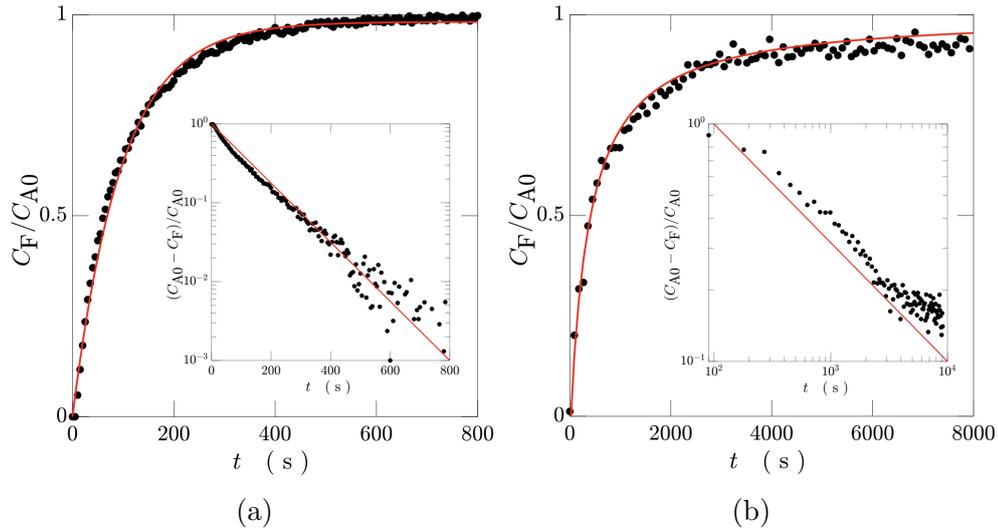


FIGURE 2.10 – a) Courbe représentant l'évolution de la concentration en F en fonction du temps dans le cas où $C_{A0} \ll C_{B0}$, avec les points expérimentaux (\bullet), ainsi qu'une représentation graphique de l'équation 2.15 (—). L'insert met en évidence la pertinence de l'ajustement par une exponentielle décroissante. $C_{A0} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $C_{B0} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. b) Courbe représentant l'évolution de la concentration en F en fonction du temps dans le cas stœchiométrique, $C_{A0} = C_{B0}/2$, avec les points expérimentaux (\bullet), ainsi qu'une représentation graphique de l'équation 2.17 (—). L'insert met en évidence la pertinence de l'ajustement par l'expression 2.17. $C_{A0} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $C_{B0} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

La réaction étant totale, pour chaque mole de A consommée, une mole de F est produite, ce qui nous permet d'écrire l'équation 2.14 et donc obtenir une solution analytique pour l'évolution de la concentration en F en fonction du temps (équation 2.15).

$$C_A + C_F = C_{A0} \quad (2.14)$$

$$\frac{C_F}{C_{A0}} = 1 - \exp(-k't) \quad (2.15)$$

La figure 2.10a représente une expérience dans le cas où $C_{A0} \ll C_{B0}$, on y représente également l'équation 2.15. Les points expérimentaux sont bien ajustés par l'équation 2.15, nous permettant ainsi de confirmer que $m = 1$ et que l'ordre partiel de A dans la réaction est 1.

Pour déterminer n , nous nous plaçons dans des conditions stœchiométriques ($C_{A0} = C_{B0}/2$), ce qui nous permet d'écrire l'équation 2.11 sous la forme :

$$\frac{dC_A}{dt} = -k''C_A^{1+n}. \quad (2.16)$$

avec $k'' = 2^n k$. Supposons que $n = 1$, ce qui correspond à un ordre partiel par rapport à B de 1. Nous pouvons alors déterminer une solution analytique pour C_F en s'aidant de la conservation de la masse (2.14) :

$$\frac{C_F}{C_{A0}} = 1 - \frac{1}{1 + k''tC_{A0}}, \quad (2.17)$$

La valeur de $\beta = 1$ est confirmée par les données expérimentales représentées sur la figure 2.10b, où l'on peut constater que les points expérimentaux sont bien ajustés par l'équation 2.17. En outre, l'insert de la figure 2.10b montre qu'aux temps longs, $C_f \sim 1/t$, confirmant ainsi l'ordre partiel de B.

La réaction 2.8 est donc une réaction d'ordre 2, dont la vitesse de formation de F s'écrit comme 2.18 avec une constante cinétique k qui s'exprime en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$:

$$\frac{dC_F}{dt} = kC_A C_B. \quad (2.18)$$

Si nous nous intéressons plus en détail aux ordres de grandeur du temps de réaction, on note que la réaction dans le cas stœchiométrique est bien plus lente que lorsque B est introduit en excès : il faut plusieurs heures pour créer 95% du produit final F dans le premier cas, contre seulement quelques minutes dans le deuxième. Le seul paramètre qui diffère est la concentration en B, avant même d'avoir étudié quantitativement l'influence de C_B sur la cinétique de réaction, nous pouvons donc constater que si la concentration en B est élevée, la vitesse de réaction l'est également. Afin de mener les expériences dans une limite de temps raisonnable, B est désormais introduit systématiquement en excès par rapport à A. L'équation cinétique s'écrit comme suit :

$$\frac{dC_F}{dt} = \frac{C_A}{\tau} \quad (2.19)$$

ce qui nous permet de définir un temps chimique de réaction $\tau = 1/(kC_{B0})$ en seconde.

Notons que les calculs opérés s'effectuent à volume constant, par la suite, nous aurons besoin de raisonner avec la présence d'un débit, le volume est alors variable en temps (cf. figure 2.11). On note le volume dépendant du temps : $V(t) = V_0 + qt$, avec V_0 le volume initial et q le débit. Dans ce cas, il faut revenir aux quantités de matière : $n = C/V(t) = C/(V_0 + qt)$. Pour une réaction du premier ordre, nous avons :

$$\frac{dn_A}{dt} = -k \frac{n_A}{(V_0 + qt)} (V_0 + qt) = -kn_A \quad (2.20)$$

$$\Leftrightarrow n_A = n_{A0} e^{-kt} \quad (2.21)$$

$$\Leftrightarrow n_F = n_{A0} (1 - e^{-kt}) \quad (2.22)$$

$$\Leftrightarrow C_F = \frac{n_{A0}}{V_0 + qt} (1 - e^{-kt}) \quad (2.23)$$

$$\Leftrightarrow \frac{C_F}{C_{A0}} = \frac{1 - e^{-kt}}{1 + \frac{qt}{V_0}} \quad (2.24)$$

Dans le cas d'une réaction d'ordre 2 on exprime les quantités de matière de la manière suivante :

$$n_A = n_{A0}(1 - \zeta) \quad (2.25)$$

$$n_B = n_{B0} \left(1 - \frac{n_{A0}}{n_{B0}} \zeta\right) \quad (2.26)$$

$$n_F = n_{A0} \zeta, \quad (2.27)$$

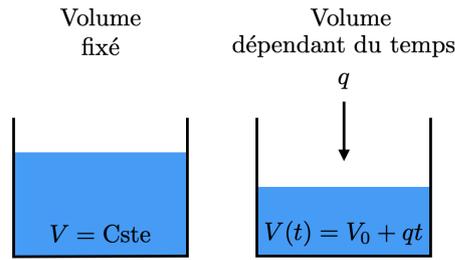


FIGURE 2.11 – Volume constant et volume dépendant du temps.

avec ζ la variable d'avancement de la réaction. L'équation cinétique s'écrit alors :

$$\frac{dn_A}{dt} = -k \frac{n_A}{(V_0 + qt)} \frac{n_B}{(V_0 + qt)} (V_0 + qt) \quad (2.28)$$

$$\frac{dn_A}{dt} = -k \frac{n_A n_B}{(V_0 + qt)} \quad (2.29)$$

$$n_{A0} \frac{d\zeta}{dt} = -k \frac{n_{A0} n_{B0}}{(V_0 + qt)} (1 - \zeta) \left(1 - \frac{n_{A0}}{n_{B0}} \zeta\right). \quad (2.30)$$

Il suffit alors d'intégrer 2.30 pour obtenir ζ et donc n_F .

2.3.3 Facteurs cinétiques

Rappelons qu'une réaction chimique a lieu quand deux réactifs entrent en collision. Le choc de cette collision permet aux liaisons de se rompre et à d'autres de se former. Toutes les collisions ne sont pas efficaces, mais plus il y a de chocs dans une solution et plus la probabilité pour qu'un choc soit efficace est grande. Plus il y aura de chocs efficaces dans un volume δV pendant un temps δt et plus la vitesse de réaction sera élevée. Étudier les paramètres cinétiques d'une réaction c'est donc étudier les paramètres qui modifient la probabilité de chocs efficaces dans la solution.

Dans ce paragraphe nous étudions l'influence de la concentration initiale en réactifs, du pH de la solution, de la température ainsi que de la viscosité du solvant. Chacun de ces paramètres est étudié indépendamment les uns des autres afin d'en quantifier l'influence sur la cinétique de réaction. La détermination de l'ordre de la réaction dans le cas où $C_B \gg C_A$ nous permet d'interpoler les courbes que nous obtiendrons par l'expression 2.31 et ainsi déterminer τ pour chaque expérience.

TABLE 2.2 – Valeurs des paramètres lorsqu'ils sont gardés constants dans le paragraphe 2.3.3.

Paramètre	Valeur	Unités
C_{A0}	3×10^{-5}	$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
C_{B0}	3×10^{-3}	$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
pH	12	
T	23	$^{\circ}\text{C}$
η	1.002×10^{-3}	$\text{Pa} \cdot \text{s}$

$$\frac{C_F}{C_{A0}} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.31)$$

La table 2.2 contient la valeur par défaut attribuée aux différents paramètres lorsque celle-ci n'est pas précisée.

Influence des concentrations initiales en réactifs

Plus la concentration est élevée et plus le nombre de molécules de l'espèce par unité de volume est importante, ce qui implique que le nombre de chocs par unité de temps et de volume est également accru. En effet, si le libre parcours moyen d'une molécule réactive est plus faible, alors la durée entre deux chocs est également plus faible. Lorsque la concentration augmente, la probabilité qu'une molécule entre en collision avec une autre dans un certain volume δV pendant une certaine durée δt est plus grande.

La figure 2.12a montre quatre courbes de l'évolution de F en fonction du temps pour quatre concentrations en A différentes. Les quatre courbes correspondantes se superposent à peu près, cependant cela nous permet de considérer que la concentration initiale en A n'a pas d'influence sur le temps de réaction τ . Cela signifie également, que si nous voulons augmenter ou diminuer le signal de fluorescence, ce qui revient à augmenter ou diminuer la concentration en A, cela n'aura pas de conséquences sur le temps de réaction, ce qui n'est pas le cas pour la concentration initiale en B.

La figure 2.12b montre que la concentration en B influe sur le temps de réaction : lorsqu'on augmente C_{B0} on remarque que le temps de réaction diminue. L'expression 2.31, ajustée sur les points expérimentaux, nous permet de déterminer les τ respectifs de chaque courbe expérimentale. Lorsqu'on divise le temps sur la figure 2.12b par les temps de réaction déduits, on constate une superposition nette pour toutes les courbes expérimentales. Les τ déduits de ces courbes sont tracés en fonction de la concentration initiale en B sur la figure 2.12c, ce qui nous permet de déterminer la règle de proportionnalité entre ces deux grandeurs : le temps de réaction augmente linéairement avec C_{B0} . Ce résultat confirme que τ dépend linéairement de C_{B0} :

$$\tau = \frac{1}{kC_{B0}}. \quad (2.32)$$

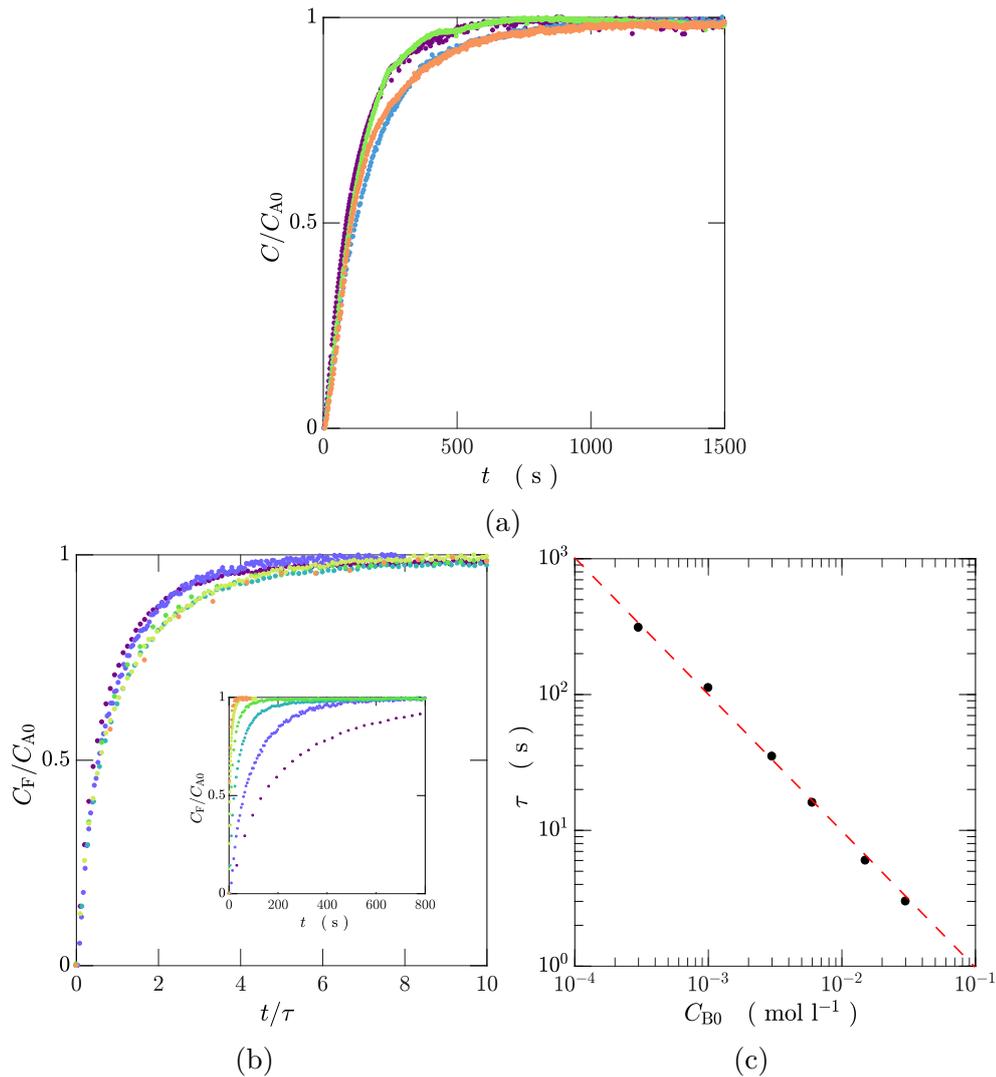


FIGURE 2.12 – a) Évolution de la concentration en F en fonction du temps pour quatre concentrations initiales en A : $C_{A0} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●), $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●), $7.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●), $3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●). b) Évolution de la concentration en F en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en B : $C_{B0} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●), $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●), $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●), $6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●), $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●), $3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●). Dans l’insert le temps est divisé par le temps de réaction τ de chaque courbe, déterminé en ajustant les courbes avec l’équation 2.31. c) Représentation des temps de réaction τ de chaque courbe en fonction de la concentration en B. La ligne pointillée met en valeur la pente -1 .

Influence du pH

Le pH est également un facteur cinétique à prendre en compte dans l’étude de la cinétique de réaction.

En effet augmenter le pH revient à augmenter la concentration en ions OH^- en solution ce qui favorise la perte des ions H^+ et facilite ainsi l’oxydation de A en F. Pour augmenter le pH, nous introduisons dans la solution de B, une solution d’hydroxyde de sodium (NaOH) à différentes concentrations. La figure 2.13 montre que si le pH de la solution augmente,

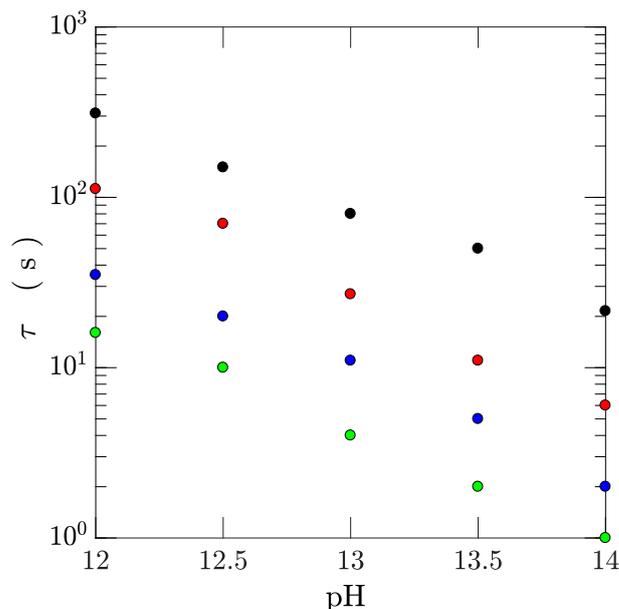


FIGURE 2.13 – Influence du pH sur le temps de réaction τ pour quatre concentrations en B différentes. $C_{B0} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●), $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●), $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●), $6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●).

cela a pour conséquence d'accélérer la réaction et donc de réduire τ . Le logarithme de τ évolue linéairement avec le pH suivant une pente -1 , nous pouvons donc écrire :

$$\ln \tau \approx -\text{pH} + \zeta_1 \quad (2.33)$$

avec ζ_1 une constante que l'on détermine dans la suite du chapitre.

Influence de la température

Augmenter la température d'une solution, c'est augmenter l'agitation thermique qui y règne, cela signifie que la probabilité de collisions efficaces entre les molécules de réactifs augmente, de même que la vitesse de réaction. La température est donc un autre facteur cinétique qu'il nous faut étudier. Pour augmenter la température des solutions nous immergeons jusqu'à mi-hauteur le flacon contenant les réactifs dans un bain-marie chauffé à différentes températures ; pour les refroidir, nous immergeons cette fois le flacon dans un bain glacé. La température des solutions est relevée au début et à la fin de chaque expérience afin de s'assurer que la différence entre la température initiale et la température finale ne soit pas supérieure à $2 \text{ }^\circ\text{C}$. Dans la figure la 2.14, nous traçons $\ln(1/\tau)$ comme une fonction de $1/T$, et nous montrons ainsi la linéarité entre ces deux paramètres, ce qui revient à montrer que le temps de réaction décroît quand la température augmente en suivant la loi d'Arrhénius (cf. équation 2.34) :

$$\frac{1}{\tau} = \zeta_2 \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2.34)$$

avec ζ_2 une constante que nous déterminons plus tard dans ce chapitre, E_a l'énergie d'activation de la réaction en kJ mol^{-1} , T la température en Kelvin, et R la constante des gaz

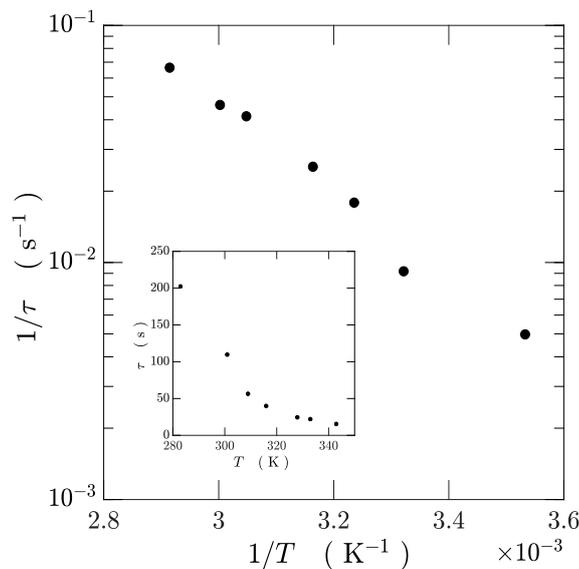


FIGURE 2.14 – Courbe représentant la linéarité entre le logarithme de $1/\tau$ et $1/T$ pour montrer l'adéquation avec la loi d'Arrhénius (cf. équation 2.34). Dans l'insert, τ est représenté en fonction de la température.

parfaits qui est égale à $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. L'énergie d'activation est déterminée à partir de la courbe 2.14, nous trouvons $24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La plupart des réaction d'oxydoréduction ont une énergie d'activation entre 25 et $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [61], la valeur que nous avons trouvé est donc en dessous de cette plage : il faut apporter peu d'énergie, en comparaison des réaction d'oxydoréduction communes, pour que la réaction ait lieu.

Synthèse des résultats en solution aqueuse

Jusque là nous avons montré que la vitesse de notre réaction est influencée, en solution aqueuse, par la concentration initiale en B, le pH, ainsi que par la température, ce qui se traduit par les expression suivante pour k et τ :

$$k = \zeta^{-1} \exp\left(\text{pH} - \frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.35)$$

$$\tau = \frac{\zeta}{C_{B0}} \exp\left(-\text{pH} + \frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.36)$$

$$\tau = \frac{\zeta}{C_{B0}} f(\text{pH}, T) \quad (2.37)$$

avec $f(\text{pH}, T) = \exp(-\text{pH} + E_a/(RT))$ et $\zeta = 0.6 \text{ mol}\cdot\text{s}\cdot\text{l}^{-1}$. La figure 2.15, qui regroupe tous les résultats obtenus, aussi bien que la valeur de la constante d'ajustement ζ , montrent que la loi empirique 2.37 permet de trouver des valeurs de τ très proches des valeurs trouvées expérimentalement.

Par la suite, nous pourrons nous servir de cette expression pour prédire le temps chimique d'une réaction en solution aqueuse.

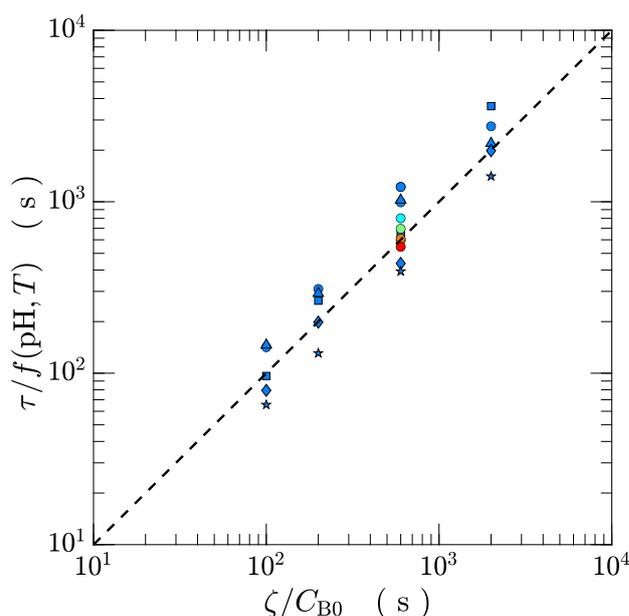


FIGURE 2.15 – Résumé des facteurs cinétiques qui influent sur le temps de réaction τ . $f(\text{pH}, T) = \exp(-\text{pH} + E_a/(RT))$. $\text{pH} = 12$ (\bullet), $\text{pH} = 12.5$ (\blacktriangle), $\text{pH} = 13$ (\blacksquare), $\text{pH} = 13.5$ (\blacklozenge), $\text{pH} = 14$ (\blackstar), $T = 283$ K (\bullet), $T = 296$ K (\bullet), $T = 309$ K (\circ), $T = 316$ K (\circ), $T = 328$ K (\circ), $T = 333$ K (\circ), $T = 343$ K (\circ). La ligne pointillée de pente 1 montre que les données expérimentales sont en adéquation avec la loi empirique 2.37.

Influence de la viscosité

Par la suite, nous serons amenés dans cette thèse à modifier la viscosité de nos solutions, or la viscosité est également un facteur cinétique qui modifie la vitesse de réaction. Nous avons discuté du lien entre vitesse de réaction et probabilité de collisions efficaces entre les molécules des deux réactifs dans un volume δV pendant une durée δt , cette probabilité de collision chute si on augmente la viscosité des solutions : les molécules voyagent plus lentement, donc les chocs sont moins nombreux. La diffusion est le phénomène de transport qui permet les rencontres entre A et B. La constante cinétique associée à cette étape dépend de la taille respective des molécules ainsi que des propriétés physiques du milieu, telles que la viscosité η et la température T , moteur de la diffusion.

Pour varier la viscosité du liquide, nous avons utilisé des mélanges aqueux de Ucon (composé de polyalkylene glycol, 75-H 90 000 par Dow [62]) dont la viscosité mesurée est représentée sur la figure 2.16a ainsi que sa réponse en température (cf. figure 2.16b).

Le temps de réaction τ varie avec la viscosité et la température, mais la viscosité varie également avec la température. Cependant, les expériences de cette thèse sont toutes réalisées à la même température ($T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$), nous considérons ainsi que la viscosité η ne dépend que de la concentration en Ucon dans le mélange aqueux, on s'affranchit ainsi de l'effet de la température.

La figure 2.17 montre les résultats obtenus en changeant la viscosité des solutions pour deux concentrations en B : plus la viscosité du solvant augmente et plus les molécules diffusent lentement les une vers les autres, le nombre de collisions efficaces par unité de

temps et de volume diminue et la réaction est ralentie (τ augmente).

On sait depuis Smoluchowski [63] que la vitesse à laquelle les réactifs diffusent les uns vers les autres en solution peut affecter la vitesse à laquelle ils réagissent selon la formule suivante :

$$k_{\text{Smoluchowski}} = 4\pi (D_A + D_B) (R_A + R_B), \quad (2.38)$$

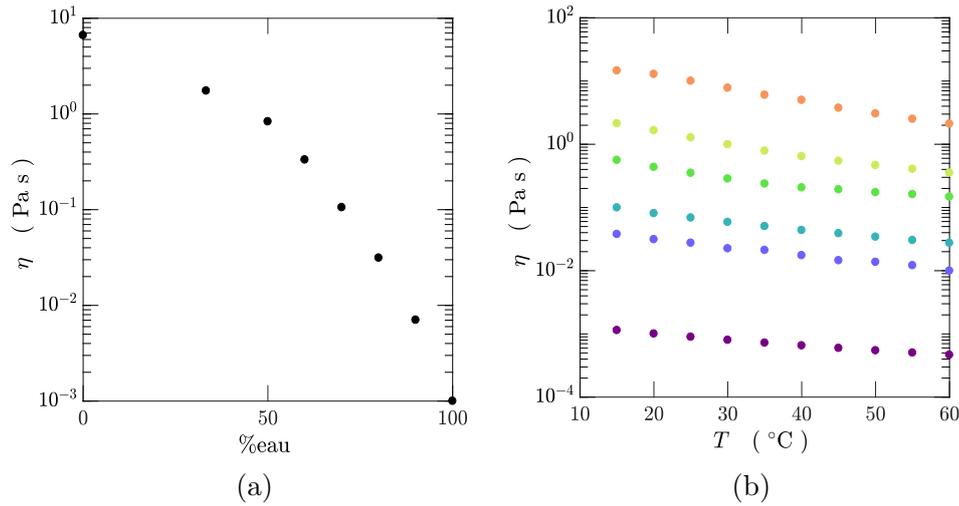


FIGURE 2.16 – a) Viscosité d'un mélange eau/Ucon à différentes fractions volumiques. b) Influence de la température sur la viscosité des solutions à différentes fractions volumiques eau/Ucon : H₂O (●), 10% UCON (●), 25% UCON (●), 50% UCON (●), 66% UCON (●), 100% UCON (●). Les viscosités sont mesurées avec un rhéomètre cône-plan. La température de l'échantillon est contrôlée par le rhéomètre lui-même.

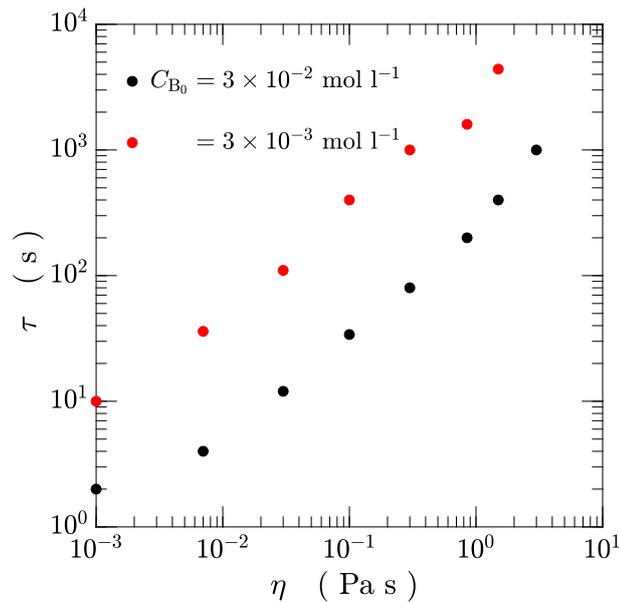


FIGURE 2.17 – Influence de la viscosité du solvant sur le temps de réaction τ pour deux concentrations en B.

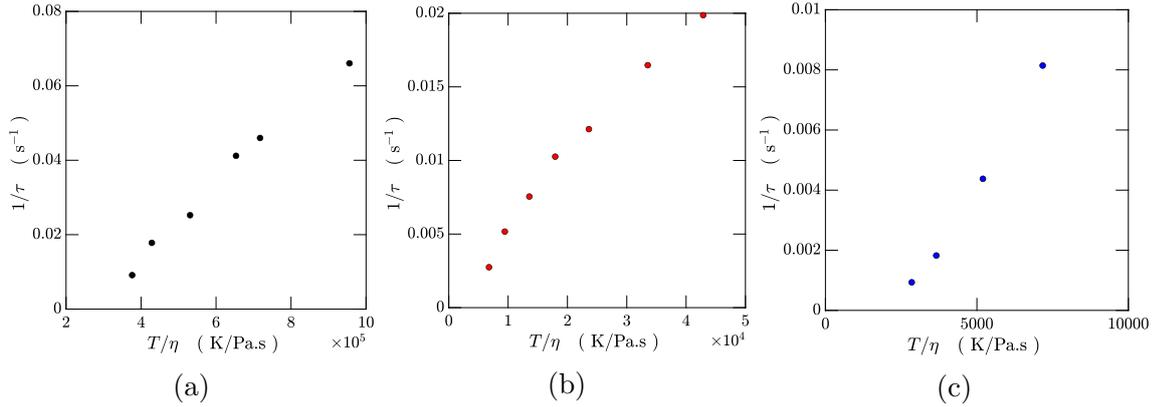


FIGURE 2.18 – Courbes représentant $1/\tau$ en fonction de T/η afin de vérifier la linéarité de l'expression 2.40 pour trois fractions volumiques en mélange Ucon/eau : a) eau pure, b) 10% Ucon, c) 20% Ucon.

avec k^{obs} , la constante cinétique macroscopique de la réaction par molécule, i.e. la même constante cinétique que nous avons mesurée expérimentalement. Cela signifie que la vitesse d'une réaction chimique peut être déterminée en utilisant uniquement la connaissance de la cinétique moléculaire et les tailles des molécules. En exprimant l'équation 2.38 par unité molaire et en faisant apparaître la viscosité dynamique qui est contenue dans le coefficient de diffusion, on peut écrire l'équation suivante :

$$k_{\text{Smoluchowski}} = \frac{2RT}{3\eta} \quad (2.39)$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2RTC_B}{3\eta}, \quad (2.40)$$

avec R , la constante des gaz parfaits et T la température.

Afin de vérifier si cette théorie permet de décrire les temps de réaction calculés pour la réaction présentée dans cette thèse, nous réalisons trois séries d'expériences dans lesquelles la concentration en A et la concentration en B sont gardées constantes. Chaque série d'expérience correspond à une fraction volumique en mélange eau/Ucon différente, pour chacune d'entre elles on fait varier la température de la solution, puis on mesure le temps de réaction τ . Les figures 2.18a, 2.18b et 2.18c sont tracées dans le but de vérifier si nous obtenons une relation linéaire entre $1/\tau$ et T/η . Pour les trois fractions volumiques, les points s'alignent suivant une droite, confirmant que $1/\tau \sim \text{Cste}(T/\eta)$. Cependant, si $1/\tau$ semble bien proportionnel à (T/η) , lorsque nous réalisons le calcul de τ avec les valeurs de nos expériences, nous trouvons un écart de plus de quatre ordres de grandeur comme nous pouvons le constater sur les figures 2.19a, 2.19b et 2.19c.

Ce constat semble signifier que si amener les réactifs en contact semble être une étape limitante expliquant la dépendance du temps de réaction à la viscosité, ce n'est pas la seule explication. De plus, dans le cas de solutions en eau pure, nous avons vu que la loi d'Arrhenius semble bien ajuster les données expérimentales. Ainsi, il semble que la cinétique d'approche des molécules décrite par Smoluchowski ne suffise pas à décrire ce phénomène, de même que la chimie pure, comme dans le cas d'Arrhenius, ne semble plus valable lorsque la viscosité augmente. Le τ global que nous mesurons est la somme de τ_{chimique} qui est la contribution chimique et de $\tau_{\text{Smoluchowski}}$ qui est la contribution de

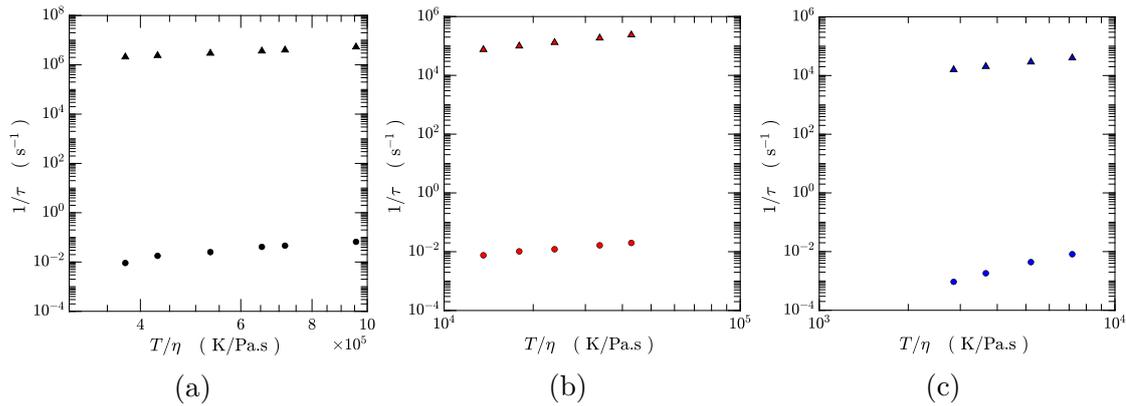


FIGURE 2.19 – Courbes représentant $1/\tau$ en fonction de T/η avec le temps de réaction mesuré expérimentalement (Δ), ainsi que le temps théorique calculé à partir de l'expression 2.40 (\circ) : a) eau pure, b) 10% Ucon, c) 20% Ucon.

Smoluchowski :

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{\text{chimique}}} + \frac{1}{k_{\text{Smoluchowski}}} \quad (2.41)$$

$$\Leftrightarrow \tau = \tau_{\text{chimique}} + \tau_{\text{Smoluchowski}}. \quad (2.42)$$

Dans les deux étapes consécutives considérées, il y a le temps qu'il faut pour que les molécules se rencontrent par exploration brownienne, ce qui représente la contribution de Smoluchowski, ainsi que le temps qu'il faut pour que les réactifs réagissent effectivement une fois qu'ils sont au contact. Si le temps de réaction au contact est extrêmement court, la cinétique globale de la réaction est contrôlée par le temps qu'il faut pour que les réactifs arrivent au contact l'un de l'autre, mais si l'étape limitante est le temps qu'il faut pour qu'ils réagissent une fois qu'ils sont au contact, alors c'est l'étape chimique qui compte et alors la constante cinétique $k = 1/\tau$ ne devrait pas dépendre de la viscosité. Voilà la contradiction devant laquelle nous nous trouvons. Nous ne pouvons donc pas expliquer le ralentissement de la vitesse de réaction dû à la viscosité du substrat, nous ne pouvons que le constater et le quantifier dans les cas qui nous intéressent dans le cadre des expériences menées dans cette thèse.

Ce chapitre est fondamental pour ceux qui suivent car il permet de comprendre et de caractériser la réaction chimique que nous utilisons. La méthode de préparation du réactif fluorescine (A) a été développée et nous avons montré qu'il est possible de relier de manière quantitative la concentration en fluorescine (F) à l'intensité de fluorescence du produit. Enfin la cinétique a été étudiée et a permis de déterminer les temps de réaction τ associés à cette réaction en fonction des différents facteurs cinétiques. Cette réaction chimique peut donc être utilisée pour étudier le mélange réactif.

CHAPITRE 3

FRONTS DE RÉACTION-DIFFUSION

Le chapitre précédent consistait en une description détaillée de la réaction chimique utilisée pour étudier le mélange réactif. Pour mener cette étude, les réactifs A et B étaient systématiquement pré-mélangés (i.e $Da < 1$). Dans ce chapitre nous abordons le cas où les réactifs sont initialement ségrégués. Cette configuration est un intéressant préliminaire aux problèmes de mélange réactif avec mouvement du substrat, puisqu'ici seules la diffusion et la réaction sont présentes. En effet, pour qu'il y ait réaction, il faut que les réactifs soient en contact, dans le cas d'un problème de réaction-diffusion, cette mise en contact ne peut se faire que par la diffusion.

Il est donc question de comprendre le couplage entre réaction et diffusion moléculaire à travers une étude expérimentale des fronts de réaction-diffusion. Nous discuterons dans ce chapitre de la limite où $Da \gg 1$ et $Da \ll 1$, ce qui correspond respectivement aux situations où la diffusion et la réaction sont limitantes.

Pour mener cette étude, deux expériences, présentant des géométries différentes, ont été réalisées : premièrement, on considère un front de réaction-diffusion dans un milieu semi-infini où le réactif A se présente sous la forme d'une sphère immergée dans une solution de B. La deuxième expérience réalisée consiste à la mise en contact à travers une interface plane de A et de B dans un milieu infini 2D.

La première partie de ce chapitre consiste en une présentation des fronts de réaction-diffusion à travers un état de l'art succinct dont la fin est de dégager les grandeurs importantes du problème (§3.1). Nous présentons ensuite l'expérience en milieu semi-infini (§3.2) pour finir avec celle en milieu infini (§3.3).

3.1 Rappels théoriques

Le phénomène de réaction-diffusion repose sur la présence simultanée d'une transformation locale et d'une dispersion spatiale au sein du milieu. Si la formalisation mathématique du phénomène est due en premier lieu à des travaux de génétique [64], les systèmes

de réaction-diffusion sont omniprésents dans de nombreux domaines que sont la physique des particules [65], la chimie [66, 67], la dynamique des populations [68], la transmission des maladies [69, 70], etc.

Nous nous intéressons à l'évolution des concentrations qui sont soumises à deux processus : un processus de diffusion, les substances sont réparties dans l'espace par la diffusion qui tend à rendre homogène les concentrations des réactifs, et un processus de réaction chimique qui consomme les réactifs et crée un produit.

On considère un front de réaction-diffusion plan formé par deux réactifs A et B initialement séparés par une fine interface plane. Lorsque A et B sont mis en contact, ils réagissent pour produire F. On considère donc une réaction $A + B \rightleftharpoons F$ dont le taux de production s'écrit $R = kC_A C_B$. Les équations qui gouvernent la dynamique du front sont les équations de réaction-diffusion renseignées au chapitre 1. Il n'existe pas de solution analytique à tout temps pour ces équations, il faut donc se tourner vers les limites asymptotiques pour déterminer le comportement des concentrations en réactifs et produits. Nous distinguons la limite asymptotique aux temps courts, qui correspond à une limite où la réaction est lente comparativement à la diffusion, de la limite asymptotique aux temps longs, qui correspond à une réaction rapide devant la diffusion.

La dynamique des systèmes de mélange réactif a été largement étudiée en l'absence de gradients de vitesse : Galfi et Racz (1988) [71] et Larralde et al. (1992) [72] ont étudié la diffusion couplée à la réaction bimoléculaire réversible $A + B \rightleftharpoons C$ pour le cas de réactifs initialement bien ségrévés à différentes concentrations. Les résultats obtenus grâce à la limite asymptotique de longue durée sont les suivants : la masse du produit formé, croît comme $t^{1/2}$, le taux de réaction diminue comme $t^{-2/3}$, et la largeur du front de réaction croît comme $t^{1/6}$ en raison de l'équilibre entre la croissance diffusivité et la consommation des réactifs, ces lois d'échelles sont généralisées pour des coefficients de diffusion arbitraires par Koza [73]. Larralde et al. discutent également de l'importance de la zone où se produit le mélange : si le mélange se produit sur une petite échelle, cela indique l'existence de points chauds localisés de réaction chimique, tandis que si le mélange se produit sur une grande échelle alors cela implique que la zone de réaction est diffuse. Taitelbaum et al. (1991) [74] ont étudié la dynamique temporelle initiale de ces fronts réactifs pour une réaction bimoléculaire et ont montré que le taux de production du produit augmente en $t^{1/2}$. Des observations similaires des régimes cinétiques diffusifs ont été faites par Sinder et Pelleg (2000) [75] qui au moyen d'un formalisme en champ moyen obtiennent une solution pour le produit. Taitelbaum (1993) [76] a étudié l'influence des conditions initiales et notamment les modèles formés par des systèmes bimoléculaires où les réactifs sont ségrévés. Taitelbaum et Koza (1998) [77] ont effectué une mesure du déplacement des fronts de réaction et ont montré qu'ils peuvent avancer ou reculer en fonction de la diffusivité relative des deux espèces réagissant. Sinder et al. (2011) [78] ont analysé la couche limite réactive entre un système de réaction réversible à deux espèces ($A \rightleftharpoons B$) au moyen d'une analyse de perturbation singulière pour les réactions rapides, i.e. lorsque le temps de réaction est beaucoup plus court que le temps de diffusion. Toutes ces études sont réalisées en l'absence de gradients de vitesses.

Limite asymptotiques aux temps longs

Intéressons-nous dans un premier temps à la limite asymptotique aux temps longs. Pour cette limite, la réaction chimique est rapide devant la diffusion et peut donc être

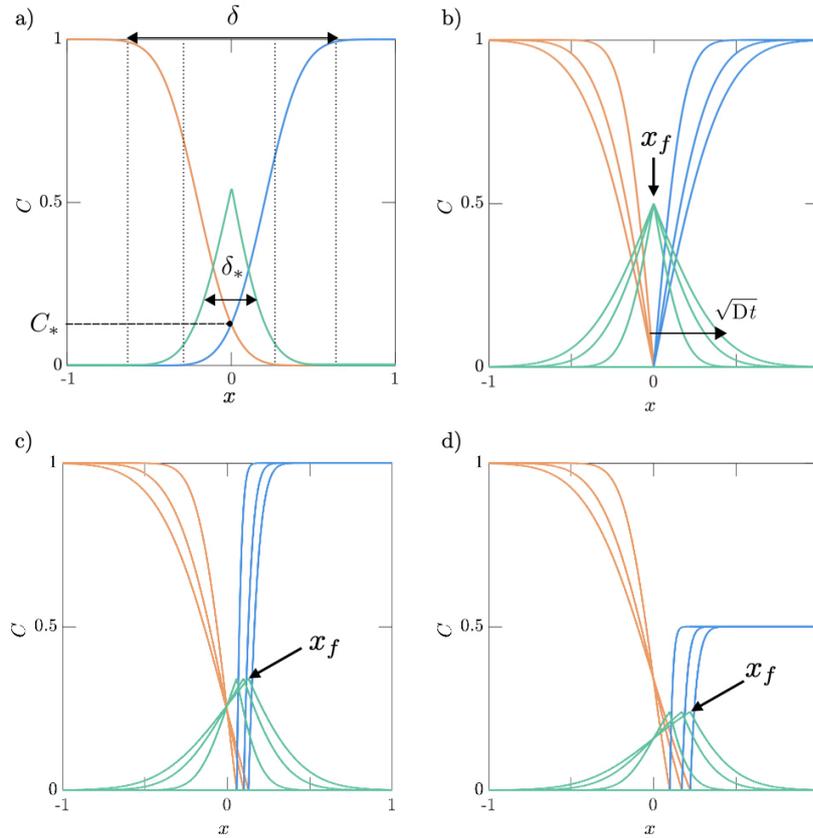


FIGURE 3.1 – Illustration des profils de concentration en A (—), B (—) et F (—), dans le cas a) et b) $C_{A0} = C_{B0}$ et $D_A = D_B$, la position du front x_f ne varie pas et reste en $x=0$; c) $C_{A0} < C_{B0}$ et $D_A = D_B$, la position du front x_f varie et se déplace à partir du réactif qui diffuse le plus vite vers le réactif qui diffuse le moins vite. d) $C_{A0} = C_{B0}$ et $D_A < D_B$, la position du front x_f se déplace à partir du réactif le plus concentré vers le réactif le moins concentré.

considérée comme instantanée.

Parmi les nombreuses études citées plus haut, il n'est pas fait mention de Gibson et Libby (1972) [79] qui avaient pourtant bien compris les phénomènes mis en jeu à l'intérieur d'un front de réaction-diffusion et qui avaient également trouvés les lois d'échelle désormais bien connus de l'évolution de la largeur de la zone de réaction et du taux de réaction. C'est en se fondant sur leur étude que nous décidons d'introduire la limite asymptotique aux temps long.

Le problème considéré possède deux longueurs caractéristiques correspondant à deux zones d'importance nommées problème externe et problème interne par Gibson et Libby. La zone de déplétion, associée au problème externe, est définie comme étant la région où les concentrations en A et B sont significativement moins élevées que leur valeur initiale C_{A0}, C_{B0} . Sa largeur, notée δ , ne dépend que de la diffusion des réactifs et évolue comme \sqrt{Dt} en l'absence d'étirement. La zone de réaction, associée au problème interne, est définie comme la région où le produit de la réaction est créé, sa largeur est notée δ_* , on nomme également C_* la concentration des réactifs dans la zone de réaction. Les problèmes internes et externes sont schématisés par la figure 3.1b, où l'on peut retrouver les grandeurs

évoquées ci-dessus. Dans la zone de déplétion, les flux de A et de B s'expriment en fonction de δ :

$$j_A = D \frac{C_A}{\delta}, \quad j_B = D \frac{C_B}{\delta}. \quad (3.1)$$

Ces flux viennent alimenter la zone de réaction en réactifs dans laquelle nous pouvons définir le flux de C_* en fonction de δ_* :

$$j_{C_*} \sim D \frac{C_*}{\delta_*}. \quad (3.2)$$

Dans la zone de réaction, le flux diffusif de C_* est égal au débit de consommation chimique :

$$D \frac{C_*}{\delta_*} \sim k C_*^2 \delta_*. \quad (3.3)$$

L'égalité des flux entre la zone de réaction et la zone de déplétion que l'on retrouve écrit dans l'équation 3.4, permet de déterminer les valeurs de C_* (équation 3.2) et δ_* (équation 3.6).

$$D \frac{C_A}{\delta} = D \frac{C_*}{\delta_*} \quad (3.4)$$

$$\delta_* = \delta^{1/3} \left(\frac{D}{k C_A} \right)^{1/3} \quad (3.5)$$

$$\delta_* = \delta Da^{-1/3} \quad (3.6)$$

$$C_* = \delta^{-2/3} C_A \left(\frac{D}{k C_A} \right)^{1/3} \quad (3.7)$$

$$C_* = C_A Da^{-1/3}, \quad (3.8)$$

avec Da le nombre de Damköhler construit avec la longueur caractéristique δ :

$$Da = \frac{k C_A \delta^2}{D}. \quad (3.9)$$

Les expressions 3.6 et 3.8 permettent de déterminer les lois d'évolution des grandeurs de la zone de réaction : c'est donc ainsi que Gibson et Liby mettent évidence le fait que la largeur de la zone de réaction δ_* évolue comme $t^{1/6}$, tandis que la le taux de réaction R , évolue comme $t^{-2/3}$, dans la limite où $\delta \sim \sqrt{Dt}$.

Intéressons nous désormais à la position du front de réaction, nommée x_f , dans le cas simplifié où $D_A = D_B = D$, mais où $C_{A0} \neq C_{B0}$. Nous pouvons écrire l'égalité des flux en x_f qui viennent alimenter la zone de réaction :

$$D \frac{C_A}{\sqrt{Dt}} + C_A \dot{x}_f = D \frac{C_B}{\sqrt{Dt}} - C_B \dot{x}_f \quad (3.10)$$

ce qui nous permet de déterminer \dot{x}_f :

$$\dot{x}_f = \frac{C_B - C_A}{C_B + C_A} \sqrt{\frac{D}{t}}, \quad (3.11)$$

puis x_f :

$$x_f = 2 \frac{C_B - C_A}{C_B + C_A} \sqrt{Dt}. \quad (3.12)$$

Lorsque $C_{A0} = C_{B0}$, $x_f = 0$, le front de réaction ne se déplace pas. En revanche si les concentrations initiales en réactifs sont différentes, le front se déplace comme \sqrt{t} dans le sens du réactif le plus concentré, vers le moins concentré. En considérant des coefficients de diffusion différents pour les deux réactifs, nous trouvons :

$$x_f = 2 \frac{\sqrt{D_B} C_B - \sqrt{D_A} C_A}{C_B + C_A} \sqrt{t}, \quad (3.13)$$

dans cette situation, le front se déplace de la même façon en \sqrt{t} , mais son sens de déplacement dépend de la valeur du rapport $\sqrt{D_B} C_B / \sqrt{D_A} C_A$.

Revenons aux cas où les coefficients de diffusion sont égaux, ainsi que les concentrations en réactifs. Le flux du réactif A est égal au flux du réactif B :

$$j = C_{A0} \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (3.14)$$

$$= C_{B0} \sqrt{\frac{D}{t}}. \quad (3.15)$$

Nous pouvons alors écrire la production du produit F comme l'intégrale suivante :

$$C_F(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \int_0^t dt' g(x, t, x', t') j(x', t') \quad (3.16)$$

avec :

$$\begin{cases} g(x, t, x', t') = \frac{1}{\sqrt{2\pi D(t-t')}} e^{-\frac{(x-x')^2}{4D(t-t')}} \\ j(x', t') = C_{B0} \sqrt{\frac{D}{t'}}. \end{cases} \quad (3.17)$$

La fonction g est la réponse impulsionnelle à l'équation de diffusion que nous avons déjà vu au chapitre 1 : $j(x', t') dt'$ molécules sont déposées en x' , ces molécules diffusent pendant un temps $t - t'$ dans le milieu, de sorte que le profil de concentration qui dépend de x et de t (i.e. $C_F(x, t)$), est la somme de toutes les contributions passées de t' tel que t' va de 0 à t , sur toutes les positions x' qui ont été explorées par les molécules, tel que x' va de $-\infty$ à $+\infty$. L'intégrale 3.16 s'écrit donc :

$$C_F(x, t) = C_{B0} \int_0^t \frac{1}{\sqrt{2\pi t'(t-t')}} e^{-\frac{(x-x')^2}{4D(t-t')}} dt'. \quad (3.18)$$

Cette intégrale s'écrit comme une intégrale de convolution sur le temps, on connaît les transformées de Laplace d'une fonction puissance et d'une gaussienne : $\mathcal{L}(1/\sqrt{t}) = \sqrt{\pi/p}$ et $\mathcal{L}\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi t}} \exp(-x^2/4t)\right) = \exp(-x\sqrt{p}/\sqrt{2p})$, avec p le paramètre de Laplace, ce qui nous permet de trouver une solution exacte pour C_F :

$$C_F(x, t) = C_B \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (3.19)$$

avec $\operatorname{erfc}(u)$ la fonction erreur complémentaire :

$$\operatorname{erfc}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_u^{+\infty} e^{-z^2} dz. \quad (3.20)$$

Cela signifie que lorsque les coefficients de diffusion des réactifs sont égaux, de même que leur concentration, le maximum de C_F reste constant au cours du temps, le profil de C_F ne faisant que s'élargir en \sqrt{Dt} . Cette situation est illustrée par la figure 3.1b, où l'on peut observer que C_F reste constant au cours du temps tandis que son le profil de concentration s'élargit en \sqrt{Dt} . En outre, la position de ce maximum de concentration x_f , reste immobile en $x = 0$: le lieu de production reste inchangé au cours du temps. En revanche, lorsque $C_{A0} \neq C_{B0}$ et $D_A \neq D_B$, l'intégrale 3.18 ne possède plus de solution exacte car $x_f(t)$ dépend de t , il faut alors intégrer numériquement l'expression suivante :

$$C_F(x, t) \sim C_{B0} \int_0^t dt' \frac{1}{\sqrt{2\pi t'(t-t')}} e^{-\frac{(x-\alpha x_f)^2}{4D(t-t')}} \quad (3.21)$$

avec $\alpha = \sqrt{D_B}C_B/\sqrt{D_A}C_A$. La solution se révèle être qualitativement la même que 3.19, avec un déplacement du maximum de concentration de C_F en \sqrt{t} . Cette situation est illustrée par la figure 3.1d où l'on peut voir le profil dissymétrique de C_F qui résulte de la différence de concentrations initiales en réactifs : le lieu de production x_f se déplace alors en direction du réactif le moins concentré initialement. Ce résultat est confirmé expérimentalement dans la suite du chapitre (cf. figure 3.17a).

Dans le cas des expériences que nous menons dans cette thèse, B est systématiquement introduit en excès par rapport à A, de plus, $D_B > D_A$, ce qui signifie que dans le cas d'un temps de réaction petit devant le temps de diffusion (ce qui correspond à la limite asymptotique aux temps longs), le déplacement du maximum de concentration de F se fait toujours dans la direction de réactif B vers le réactif A.

Le cas présenté est valable dans le cas d'un flux décroissant : $j(0, t) = C_{B0}\sqrt{D/t}$. Les mêmes raisonnements, peuvent être menés pour un flux constant ou pour un flux à nombre de particules fini :

- Lorsque le flux est à nombre de particules fini, il s'exprime de la manière suivante : $j(0, t) = n\delta(t)$, avec le nombre fini de particule n , et $\delta(t)$ le delta de Dirac. Un nombre fini de particules est déposé à l'origine des temps ($t = 0$) en $x = 0$, le flux réalisé est donc impulsionnel. Dans ce cas on récupère une gaussienne classique pour le champ de concentration de C_F :

$$C_F(x, t) \sim \frac{n}{\sqrt{Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}, \quad (3.22)$$

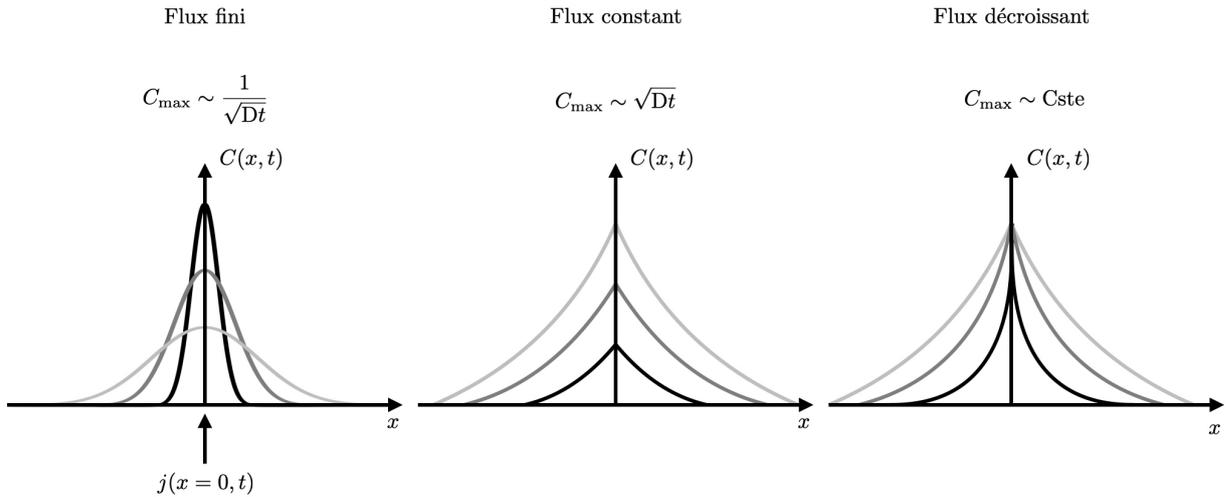


FIGURE 3.2 – Schémas récapitulatifs du comportement de la concentration maximale dans le cas d'un front de diffusion en présence d'un flux de réactif entrant.

avec n le nombre de particules conservé et où le profil de diffusion s'écarte comme \sqrt{Dt} . La concentration maximale pour un flux fini s'exprime donc comme : $C_F(0, t) \sim \frac{n}{\sqrt{Dt}}$, elle décroît donc comme \sqrt{Dt} .

- Lorsque le flux est constant, il s'exprime de la manière suivante : $j(0, t) = \dot{n}$, avec \dot{n} le nombre de particules par unité de temps qui est constant. Dans cette situation, le champ de concentration de C_F s'écrit :

$$C_F(x, t) \sim \sqrt{Dt} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (3.23)$$

La concentration maximale pour un flux fini s'exprime donc comme : $C_F(0, t) \sim \sqrt{Dt}$, cette fois-ci la concentration maximale augmente.

- Enfin, la situation décrite au début du paragraphe correspond à un flux qui décroît : $j(0, t) = C_0 \sqrt{D/t}$. Dans cette situation, le champ de concentration de C_F s'écrit :

$$C_F(x, t) \sim \frac{C_0}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3.24)$$

La concentration maximale pour un flux fini s'exprime donc comme : $C_F(0, t) \sim C_0/2$, cette fois-ci la concentration maximale est constante car le flux suffit juste à alimenter l'élargissement diffusif en \sqrt{Dt} .

Les trois cas décrits sont résumés schématiquement par la figure 3.2.

Limite asymptotique aux temps courts

Abordons désormais la limite asymptotique aux temps courts, ce qui correspond au cas où la réaction est lente comparée à la diffusion. Dans cette limite, la production de F ne se situe plus en un point mais est répartie sur une gaussienne de largeur \sqrt{Dt} , il n'y a

plus de front à proprement parlé car la diffusion a déjà commencé à mélanger les réactifs avant qu'il n'y ait réaction.

Trevelyan [80], a obtenu analytiquement les solutions du premier ordre, mais chaque solution implique une intégrale qui nécessite une évaluation numérique. Taitelbaum [74] montre que la position et la largeur de la zone de réaction, augmentent en \sqrt{t} aux temps courts. Taitelbaum a également introduit des solutions approximatives pour la limite des temps courts et a constaté que la zone de réaction pouvait changer de direction sous certaines conditions en fonction du rapport initial des concentrations et du rapport des coefficients de diffusion [81]. Des solutions approximatives similaires ont été trouvées par Hecht et Taitelbaum [82] et Taitelbaum et Koza ont trouvé un changement de direction numérique [83].

Lorsque nous nous trouvons confrontés à cette limite expérimentalement, nous ne pourrons donc qu'intégrer numériquement les équations de réaction-diffusion en renseignant les coefficients de diffusion adéquats ainsi que les concentrations initiales choisies. Pour ce faire, nous commençons par adimensionner les équations avec les variables sans dimension suivantes :

$$C_a = C_A/C_{B0}, \quad C_b = C_B/C_{B0}, \quad C_f = C_F/C_{B0} \quad (3.25)$$

$$D_A^* = D_A/D_A, \quad D_B^* = D_B/D_A, \quad D_F^* = D_F/D_A \quad (3.26)$$

$$x^* = x/l, \quad t^* = tD_A/l^2 \quad (3.27)$$

avec l , une longueur caractéristique de même dimension que x . On obtient donc le système d'équations de réaction-diffusion sans dimension suivant :

$$\frac{\partial C_a}{\partial t^*} = -DaC_aC_b + D_A^* \frac{\partial^2 C_a}{\partial x^{*2}} \quad (3.28)$$

$$\frac{\partial C_b}{\partial t^*} = -DaC_aC_b + D_B^* \frac{\partial^2 C_b}{\partial x^{*2}} \quad (3.29)$$

$$\frac{\partial C_f}{\partial t^*} = DaC_aC_b + D_F^* \frac{\partial^2 C_f}{\partial x^{*2}}. \quad (3.30)$$

Avec $Da = kC_{B0}l^2/D_A$. Pour résoudre numériquement le système d'équation 3.30, nous utilisons une méthode aux différences finies d'ordre 2 en espace, et d'ordre 1 en temps. Les profils de concentration numériques obtenus sont comparés aux profils expérimentaux.

3.2 Fronts de réaction-diffusion dans des billes d'hydrogel

Nous nous intéressons dans ce paragraphe à l'étude expérimentale d'un front de réaction-diffusion en milieu semi-infini sphérique.

3.2.1 Description des billes et méthodes expérimentales

Pour étudier la réaction chimique entre A et B, à travers une première expérience de réaction-diffusion, nous tirons profit des propriétés intéressantes des billes d'hydrogel.

Ces billes d'hydrogels, commercialisées par la société Billes Hydrogel [84], se présentent sous la forme de petites billes transparentes de différentes tailles qui, une fois placées dans

un liquide aqueux pendant plusieurs heures, se gonflent de ce liquide [85]. Une fois qu'elles ont atteint leur taille finale, elles sont parfaitement sphériques (cf. figure 3.3a), on note a le rayon de la sphère une fois gonflée. La matrice de ces hydrogels est constituée d'un réseau de polymères nommés polyacrylate de sodium, ces derniers, insolubles dans l'eau, sont capables de gonfler substantiellement en présence d'une grande quantité de solution aqueuse. L'idée retenue pour étudier la réaction-diffusion est de gonfler une bille avec une solution de A avant de la plonger dans un cuve remplie de solution de B. Les bords de la sphères constituent ainsi l'interface entre A et B, siège de la réaction et de la diffusion de A dans B et réciproquement.

Avant leur utilisation, nous nous sommes assurés que les billes placées dans une solution de A, de B ou de F, gonflent effectivement. Les billes atteignent la même taille finale lorsqu'elles sont plongées dans une solution d'eau distillée, de A, ou de F à un $\text{pH} = 12$ et une température $T = 23$ °C, cependant dans le cas des solutions réactives, l'emploi d'un pH élevé ($\text{pH} \geq 12$) endommage les billes de trop faible diamètre, nous nous voyons donc dans l'obligation d'utiliser des billes d'hydrogel dont le diamètre final une fois gonflée, est supérieur à 1 cm. Lorsque les billes sont gonflées avec une solution de B, leur diamètre final est significativement plus petit ($\sim 25\%$). Nous imputons cela aux propriétés de l'hydrogel de la bille en présence de ferricyanure de potassium : en effet, nous notons que lorsque les billes sont gonflées dans une solution de B, leur diamètre est significativement moins élevé que lorsqu'elles sont gonflées dans une solution de A. En outre, leur diamètre diminue lorsqu'on augmente la concentration en B. À notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée sur l'influence du ferricyanure de potassium sur les billes d'hydrogel, cependant, il est déjà connu que certains paramètres influent sur la capacité d'absorption des hydrogels, nous pouvons donc en tirer quelques conclusions. Les paramètres du liquide gonflant comme le pH , la température, la force ionique et la composition de la solution dans laquelle est immergé le gel, affectent directement le volume et l'aspect du gel [86–88]. Le volume de solution absorbée diminue lorsque la concentration en sel ionique augmente, les ions K^+ provenant de la dissociation du ferricyanure de potassium, lorsqu'ils sont en grande quantité, s'insèrent entre les macro-molécules et peuvent réduire les répulsions de natures électrostatiques entre les polymères, rigidifiant ainsi le réseau. En outre, lorsque

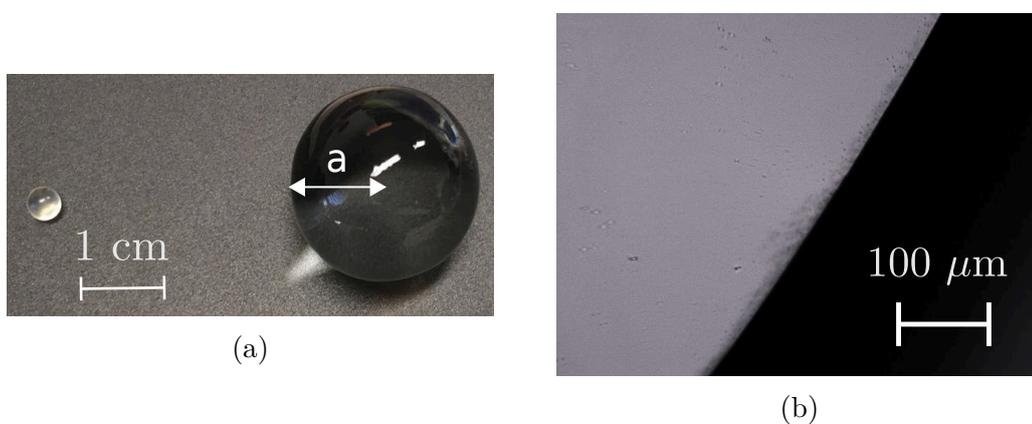


FIGURE 3.3 – a) Bille d'hydrogel avant hydratation à gauche et après hydratation à droite. b) Coupe d'une bille d'hydrogel après hydratation vue au microscope en se focalisant sur les bords de la bille.

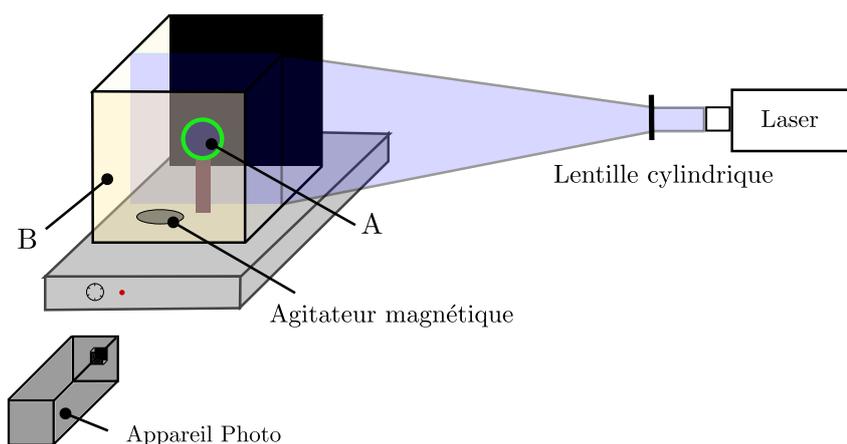


FIGURE 3.4 – Dispositif expérimental pour l'étude de la réaction-diffusion à travers des billes d'hydrogel.

le nombre d'ions métalliques augmente, la probabilité de créer des complexes avec les polymères augmente également, empêchant l'expansion du réseau et donc diminuant la capacité d'absorption de l'hydrogel. Même si le comportement des billes en présence de B n'est pas quantifié, nous considérons tout de même que la perte de volume de la bille au cours de l'expérience n'a pas d'influence majeure sur le phénomène qui nous intéresse, à savoir la réaction et diffusion à travers la bille.

Enfin, nous avons procédé à une étude microscopique d'une bille gonflée avec de l'eau distillée. Une fois gonflée, nous en découpons une mince lamelle que nous observons au microscope en nous focalisant sur les bords de la lamelle. L'image 3.3b montre une vue au microscope d'un bord d'une lamelle de bille d'hydrogel, nous remarquons qu'il n'y a pas de membrane enveloppant la bille, celle-ci est homogène entre son centre et ses bords, ce qui signifie que les fluides la traversent librement et que nous pouvons utiliser ces billes pour étudier la diffusion.

L'étude expérimentale suivante se décompose en deux étapes : la première étape consiste à mettre temporairement de côté la réaction afin d'étudier les propriétés diffusives des billes d'hydrogel. Pour cela, les billes sont gonflées dans une solution de fluorescéine de concentration $C_F = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, puis une fois gonflées elles sont déposées dans une cuve remplie d'eau distillée. La deuxième étape consiste à étudier le cas réactif, les billes sont alors gonflées dans une solution de fluorescéine de concentration $C_A = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, puis plongées dans une cuve remplie de solution B à la concentration $C_B = 3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

En pratique, le protocole expérimental est le suivant : nous commençons par gonfler les billes d'hydrogel dans la solution aqueuse soit de F, soit de A. Les billes sont laissées à gonfler minimum sept heures, après ce délai elles sont parfaitement sphériques et prêtes à être utilisées. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 3.4 : les billes gonflées sont posées délicatement sur un support noir qui se trouve à l'intérieur d'une cuve remplie soit d'eau distillée, soit de solution de B. La diffusion des solutions se fait de la solution de la cuve vers la solution de la bille et réciproquement. Lorsque la solution présente dans la bille diffuse dans la cuve, nous voulons éviter qu'elle reste proche de la bille, pour cela, un agitateur magnétique alimenté en permanence vient homogénéiser la solution présente dans la cuve au cours de l'expérience. Cela permet également de maintenir la concentration

dans la cuve quasiment constante et d'observer la réaction-diffusion seulement à l'intérieur de la bille. Une nappe laser, de longueur d'onde de 488 nm, éclaire la cuve ainsi que la bille. Perpendiculairement au faisceau laser, un appareil photo prend des clichés à intervalle régulier. Les expériences menées sont longues de plusieurs heures. Pour éviter les phénomènes de photobleaching, la lumière du laser est donc obturée entre chaque cliché. Les photographies obtenues sont traitées en extrayant la composante verte de chaque image puis en traçant le profil de concentration de F pour un diamètre de bille à chaque temps.

Pour chaque expérience, la solution présente à l'intérieur de la bille ainsi que celle présente dans la cuve, ont le même pH ($\text{pH} = 12$), la même température ($T = 23^\circ\text{C}$) et la même viscosité ($\eta = 1.002 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$).

3.2.2 Billes non réactives

Dans ce paragraphe, nous présentons une étude non réactive de la diffusion à travers une bille d'hydrogel gonflée de fluorescéine.

La figure 3.5 illustre l'évolution de cette bille laissée à diffuser dans une cuve d'eau distillée. Au début de l'expérience, $t = 1 \text{ min}$, la bille fluoresce de manière homogène dans tout son volume, lorsque t augmente, les bords de la sphère deviennent de moins en moins fluorescents jusqu'à ce que ce soit le centre de la bille lui-même qui baisse en intensité. À la fin de l'expérience la sphère ne fluoresce plus, tandis que l'eau distillée présente dans la cuve, initialement non fluorescente, émet une légère fluorescence lorsque la nappe laser la traverse. Ces observations laissent supposer que la fluorescéine présente originellement dans la bille, a diffusé dans la cuve remplie d'eau distillée. En outre, la fluorescence semble dessiner des cercles d'iso-concentration propre à cette géométrie sphérique.

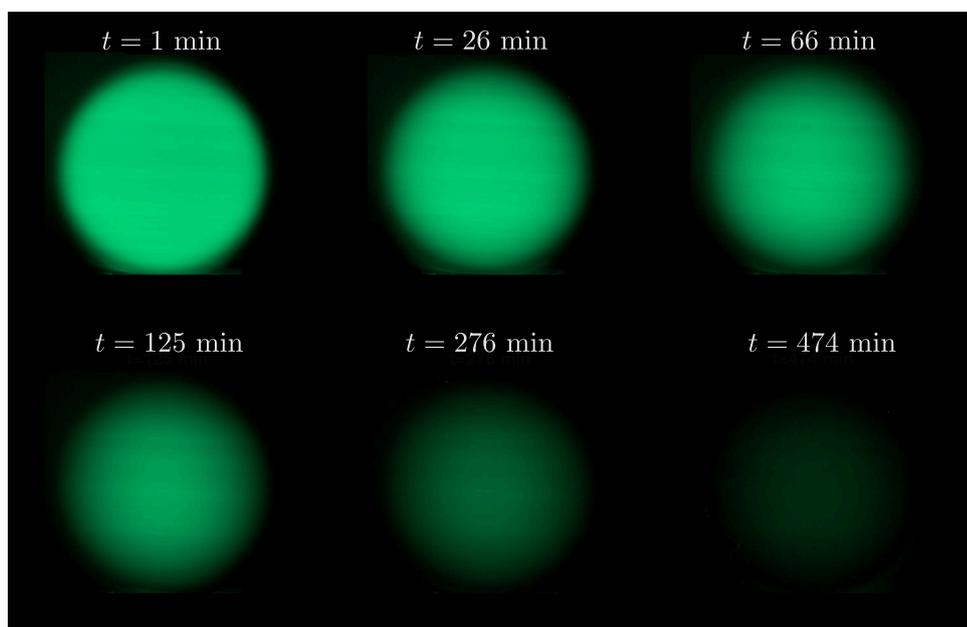


FIGURE 3.5 – Bille d'hydrogel gonflée dans une solution de F placée dans une cuve remplie d'eau distillée pendant 474 min. $C_F = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Le rayon de la bille à $t = 1 \text{ min}$ est $a = 1 \text{ cm}$.

Lorsque nous traçons les profils de concentration de F sur un diamètre de sphère, nous obtenons la figure 3.6a. Nous pouvons observer qu'au début de l'expérience, le profil de F ressemble à un profil en créneau (*top hat*), où la concentration en F divisée par sa concentration initiale est nulle en dehors de la bille, homogène et égale à 1 à l'intérieur. Lorsque le temps t augmente, la concentration commence par diminuer sur les bords de la bille, avant de diminuer dans sa totalité. De plus, les profils sont symétriques par rapport à $r/a = 0$, confirmant ainsi la présence de sphères concentriques d'iso-concentration.

Nous voulons déterminer expérimentalement le coefficient de diffusion de la fluorescéine à l'intérieur de la sphère et le comparer à sa valeur usuellement admise dans l'eau distillée ($D_{F,H_2O} = 4.22 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [89]), afin de savoir si les propriétés de diffusion des solutions sont modifiées par la présence des polymères de l'hydrogel. Pour cela, il faut résoudre l'équation de diffusion à l'intérieur d'une sphère. La géométrie présuppose que les conditions initiales et de surface sont telles que les surfaces d'iso-concentration sont des sphères concentriques : la concentration ne dépend donc que de la coordonnée radiale r et du temps t . L'équation de diffusion s'écrit :

$$\frac{\partial C_F}{\partial t} = D_F \left(\frac{\partial^2 C_F}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_F}{\partial r} \right). \quad (3.31)$$

Dans le cas d'une sphère de concentration constante, avec une concentration en surface nulle, la solution de l'équation 3.31 est extraite du livre de Carslaw et Jaeger [90], qui traite de la diffusion de la chaleur. Transposée en concentration, la solution s'écrit :

$$\frac{C_F}{C_{F_0}} = 1 - \frac{a}{r} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{(2n+1)a - r}{2\sqrt{D_F t}} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{(2n+1)a + r}{2\sqrt{D_F t}} \right) \right\}. \quad (3.32)$$

En adoptant le changement de variable suivant : $t^* = D_F t / a^2$ et $r^* = r/a$, nous obtenons l'expression suivante :

$$\frac{C_F}{C_{F_0}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{(n+1) - r^*}{2\sqrt{t^*}} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{(n+1) + r^*}{2\sqrt{t^*}} \right) \right\} \quad (3.33)$$

La figure 3.6a représente la solution 3.33 à l'ordre 3, ajustée à chaque profil expérimental. Les profils théoriques sont en très bon accord avec les profils expérimentaux, ce qui nous permet d'extraire la valeur de t^* pour chaque profil et de la tracer en fonction du temps t , on obtient alors la figure 3.6b. Les valeurs de t^* aux temps longs augmentent linéairement avec t , en revanche aux temps courts, on ne retrouve pas cette linéarité. La longueur diffusionnelle ($\sqrt{D_F t}$), augmente rapidement aux temps courts, ce qui induit donc une erreur importante sur t^* , en revanche, aux temps longs, l'erreur se réduit. C'est en prenant en compte cette considération que nous déterminons le coefficient de diffusion de la fluorescéine seulement sur les valeurs aux temps longs. À partir de $t = 26$ min, nous interpolons les points expérimentaux par une droite dont le coefficient directeur représente le coefficient de diffusion D_F divisé par le rayon de la sphère au carré a^2 . Nous trouvons $D_F = 4.9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui est proche de la valeur usuellement admise de $4.22 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [89] et nous permet donc d'affirmer que les propriétés de diffusion à l'intérieur d'une bille d'hydrogel sont les mêmes que dans une solution aqueuse. Nous pouvons donc aborder le cas réactif.

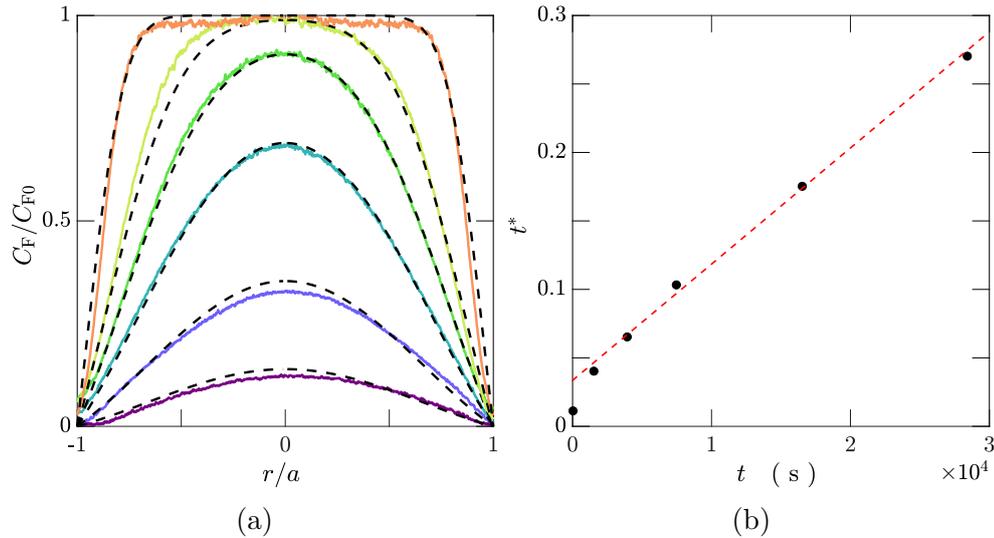


FIGURE 3.6 – a) Profils de concentration en F d'une bille d'hydrogel gonflée de F laissée à diffuser dans l'eau ainsi que la solution 3.33 à l'ordre 3, ajustée aux données expérimentales (---). Les différents profils correspondent à : $t = 1$ min (—), $t = 26$ min (—), $t = 66$ min (—), $t = 125$ min (—), $t = 276$ min (—), $t = 474$ min (—). b) Valeurs de t^* déterminées expérimentalement à partir de la solution 3.33 ajustées aux profils expérimentaux. La ligne rouge pointillée est la pente directrice pour déterminer D_F .

3.2.3 Billes réactives

Les billes d'hydrogel sont désormais gonflées dans une solution de A de concentration $C_A = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, puis plongées dans une cuve remplie de B de concentration $C_B = 3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. La bille y est laissée environ 7 h, initialement, elle est non fluorescente.

On observe sur la figure 3.7, les clichés pris au cours de l'expérience. Après 10 minutes d'immersion dans la cuve remplie de B, la bille gonflée de A fluoresce sur ses bords. Au fil des minutes et des heures, la fluorescence progresse vers l'intérieur de la bille jusqu'à atteindre son centre. Comme dans le cas non réactif, la fluorescence semble progresser de façon concentrique sur des sphères d'iso-concentration. La taille de la bille semble également diminuer avec le temps, cette observation est confirmée par la mesure du diamètre de la sphère au début et à la fin de l'expérience. Avant de la plonger dans la cuve la bille mesure 1 cm de diamètre, tandis que 7 h après, son diamètre mesure 0.76 cm. La sphère perd 24% de son rayon comme constaté lors des études préliminaires.

Nous traçons les profils de concentration en F sur un diamètre de bille, et nous obtenons la figure 3.8. Nous retrouvons la symétrie par rapport à $r/a = 0$ déjà observée sur les profils de concentration des billes non réactives. Initialement, la concentration en F est nulle, elle commence à augmenter à partir de l'interface entre A et B, ce qui correspond aux bords de la sphère. Nous pouvons observer plusieurs phénomènes sur le maximum de F : sa valeur augmente jusqu'à atteindre une saturation à partir de $t = 373$ min, tandis que sa position progresse vers l'intérieur de la bille avec le temps de façon continue.

En traçant la concentration maximale en F à l'intérieur de la sphère ainsi que sa position en fonction du temps, nous obtenons les figures 3.9a et 3.9b. La position du maximum de concentration évolue en $t^{1/2}$. Cette dernière observation se comprend très

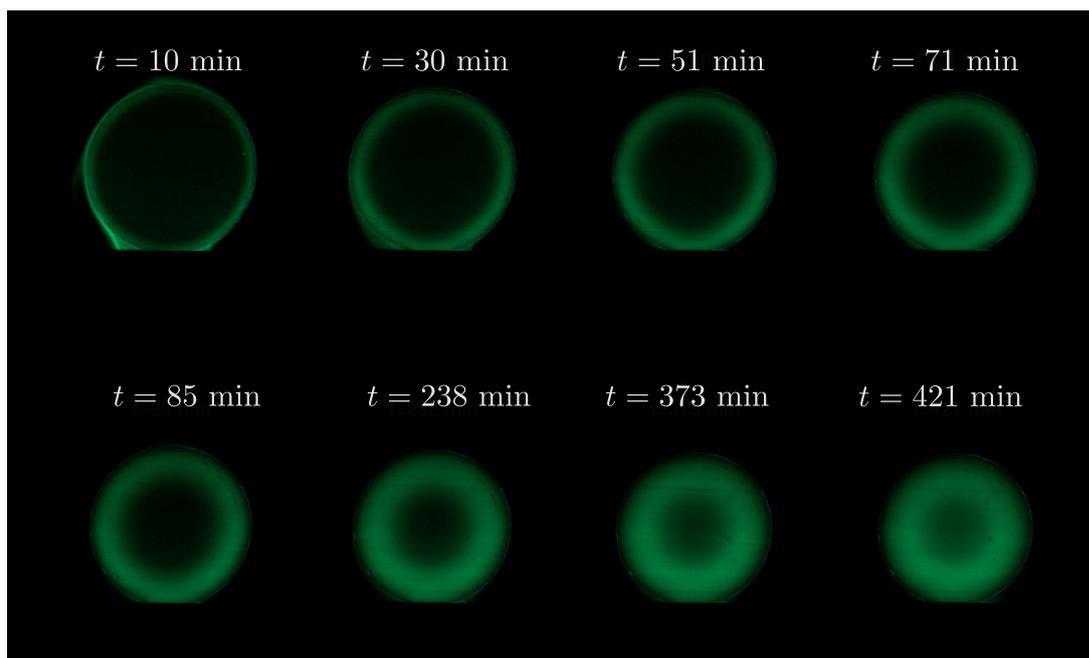


FIGURE 3.7 – Bille d’hydrogel gonflée dans une solution de A placée dans une cuve remplie de B. $C_A = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $C_B = 3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Le rayon de la bille à $t = 10 \text{ min}$ est $a = 0.9 \text{ cm}$.

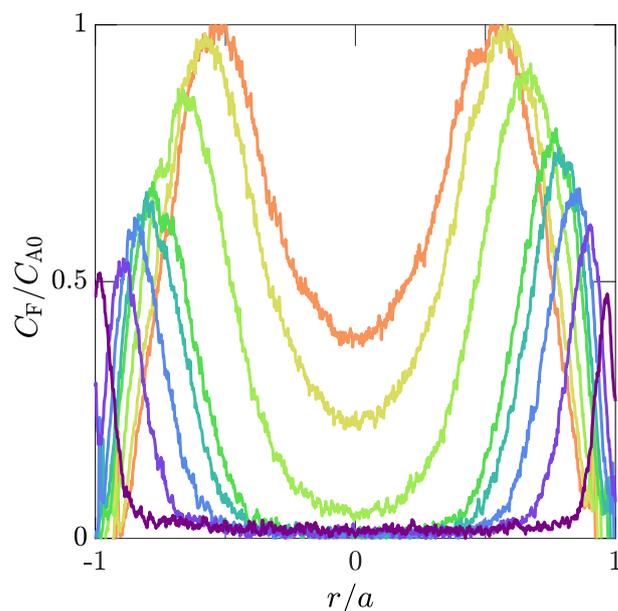


FIGURE 3.8 – Profils de concentration en F d’une bille d’hydrogel gonflée de A laissée à diffuser dans une cuve remplie de B. Les différents profils correspondent à : $t = 10 \text{ min}$ (—), $t = 30 \text{ min}$ (—), $t = 51 \text{ min}$ (—), $t = 71 \text{ min}$ (—), $t = 85 \text{ min}$ (—), $t = 238 \text{ min}$ (—), $t = 373 \text{ min}$ (—), $t = 421 \text{ min}$ (—).

bien lorsqu’on prend en considération le rapport des concentrations entre les deux réactifs. En effet, nous avons vu dans le paragraphe 3.1 que lorsque $C_{A0} \neq C_{B0}$, la position de x_f évolue comme \sqrt{t} en direction du réactif le moins concentré. Dans notre expérience,

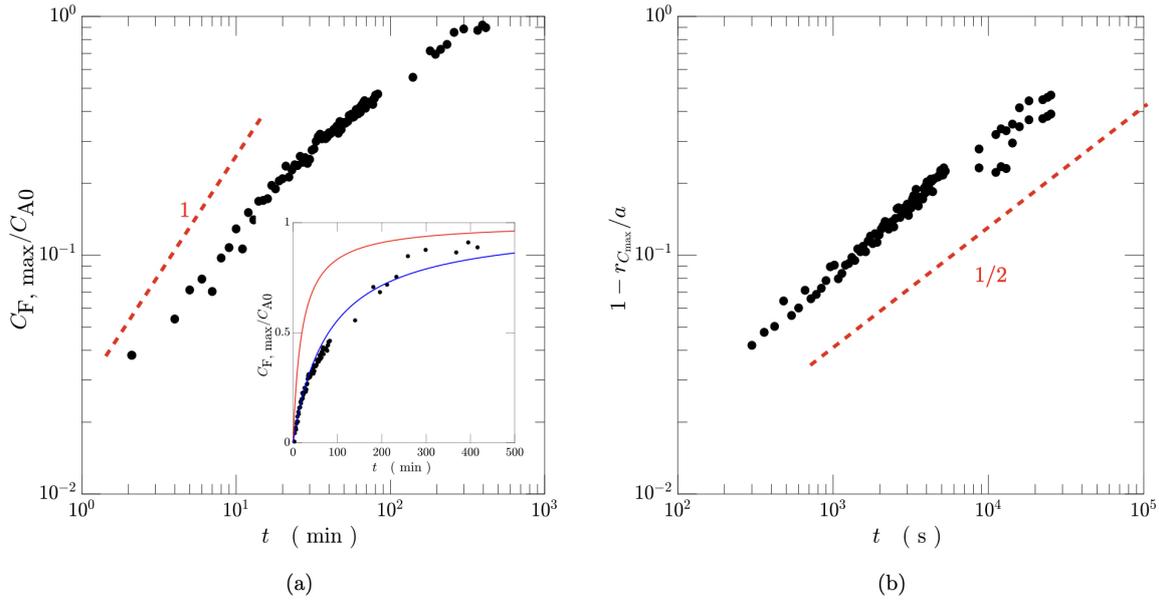


FIGURE 3.9 – a) Évolution de la concentration maximale en F à l’intérieur de la bille avec le temps. L’insert représente la même courbe en linéaire avec les points expérimentaux (•) ajustés par une expression de la forme $(t/\tau)/(1+t/\tau)$ avec $\tau = 20$ min déduit de la concentration en B, du pH et de la température des solutions (—). La courbe bleue (—) représente l’expression $(t/\tau)/(1+t/\tau)$ avec le temps de réaction τ qui ajuste le mieux la courbe expérimentale, on trouve $\tau = 80$ min. b) Évolution de la position du maximum de concentration en F à l’intérieur de la bille ($r_{C_{\max}}$) avec le temps.

le réactif le moins concentré est A, ce qui explique que la position du maximum de concentration se déplace dans sa direction : le flux de B vers A est plus important que le flux de A vers B.

La figure 3.9a montre que le maximum de concentration évolue comme t , au moins dans les premiers temps, ensuite il semble y avoir un ralentissement dans l’évolution de la concentration maximale en produit. La pente 1 montre que nous sommes dans une situation qui est limitée par la chimie. Cette limite sera plus amplement explorée dans la suite du chapitre. Cependant, nous pouvons observer dans l’insert de la figure 3.9 qu’une équation du second ordre du type $(t/\tau)/(1+t/\tau)$, avec τ le temps de réaction correspondant à la concentration en B introduite initialement ($\tau \sim 20$ min), n’ajuste pas bien les points expérimentaux : la courbe obtenue expérimentalement correspond à un temps de réaction plus lent. En ajustant τ pour qu’il corresponde aux données expérimentales nous obtenons la courbe bleue sur la figure 3.9 qui correspond à un temps de réaction $\tau = 80$ min, soit quatre fois plus élevé que la valeur trouvée à partir des conditions initiales. Nous nous trouvons donc devant une anomalie qui n’est pas sans nous faire penser à celle dégagée dans le chapitre précédent quant à l’impact de la viscosité sur le temps de réaction. En effet, la suite de ce chapitre et de cette thèse montrent que la connaissance en milieux aqueux des conditions initiales des solutions (i.e. concentrations, pH et température) permettent de déduire convenablement les vitesses de réaction τ . Cependant, nous travaillons ici avec des hydrogels, qui visiblement ne modifient pas les propriétés diffusives des solutions, puisque nous trouvons les mêmes coefficients de diffusion, mais semblent

néanmoins ralentir la réaction. De même que dans le cas des solutions visqueuses, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer ce phénomène de ralentissement de la vitesse de réaction.

Ces expériences en géométrie sphérique avec invasion d'un réactif dans un milieu rempli d'un autre réactif fut une première application de la réaction à un problème de mélange et nous ont permis notamment d'observer le déplacement du front de réaction-diffusion induit par la différence des concentrations initiales. Cependant, les problèmes liés aux polymères eux-mêmes (changement de la vitesse de réaction au cours de l'expérience) et l'effet des différents paramètres des liquides sur leur matrice (réduction du diamètre de la bille en cours d'expérience, détérioration du polymère avec la solution de fluorescine trop basique) nous ont poussé à réfléchir à un autre dispositif pour étudier la réaction-diffusion.

3.3 Fronts de réaction-diffusion plans

La configuration adoptée dans ce paragraphe pour étudier les fronts de réaction-diffusion, est une géométrie quasi-2D de cellule de Hele-Shaw, dans le but de créer un front plan entre A et B. La première étude consiste à n'étudier que la diffusion, de B puis de A, afin de déterminer la pertinence des résultats que peut donner un tel dispositif, et également de déterminer expérimentalement les coefficients de diffusion de A, F et B pour différentes viscosités. La deuxième partie s'attache à l'étude de fronts de réaction-diffusion expérimentaux entre deux milieux infinis.

3.3.1 Dispositif expérimental

Un front de réaction-diffusion plan peut être soumis à de nombreuses instabilités : une petite perturbation due à une différence de pression, de densité, la présence d'une bulle, etc... peut rapidement déstabiliser le front en créant un mouvement de convection que nous voulons absolument éviter lors de l'étude de la diffusion-réaction. Pour obtenir un front plan le plus stable possible, nous optons pour un dispositif de cellule Hele-Shaw, qui est une cellule de géométrie quasi-2D, afin de s'affranchir des effets 3D.

La figure 3.10a présente le dispositif expérimental adopté. La cellule de Hele-Shaw employée est une cellule carrée formée de deux plaques de plexiglas de 200 mm de côté, et de 20 mm d'épaisseur. Une de ces deux plaques est percée de quatre trous circulaires de diamètre 0.5 mm, formant un losange comme représenté sur le schéma 3.10a. Entre ces deux plaques, nous venons glisser une feuille de latex d'épaisseur 0.2 mm, découpée suivant un masque en forme de losange, les quatre trous mentionnés précédemment viennent se positionner aux angles du losange de la feuille de latex. En vissant les deux plaques de plexiglas entre elles, le latex suffit à réaliser l'étanchéité du dispositif. Les quatre trous correspondent à deux trous d'évacuation du liquide et deux trous d'injection. Les trous d'injection sont reliés à des tuyaux souples eux-mêmes connectés à deux seringues en verre placées sur un pousse seringue. Ce dernier permet de pousser les deux seringues à la même vitesse. L'emploi de seringues en verre permet d'éviter le frottement du piston lors de son glissement et garantit une injection régulière du liquide. Injecter deux liquides à la même vitesse à deux angles opposés du losange découpé dans le latex, permet de créer un écoulement en point de stagnation : les deux liquides entrent en contact au centre de la cellule, puis sont évacués symétriquement par les trous d'évacuation. Cela a

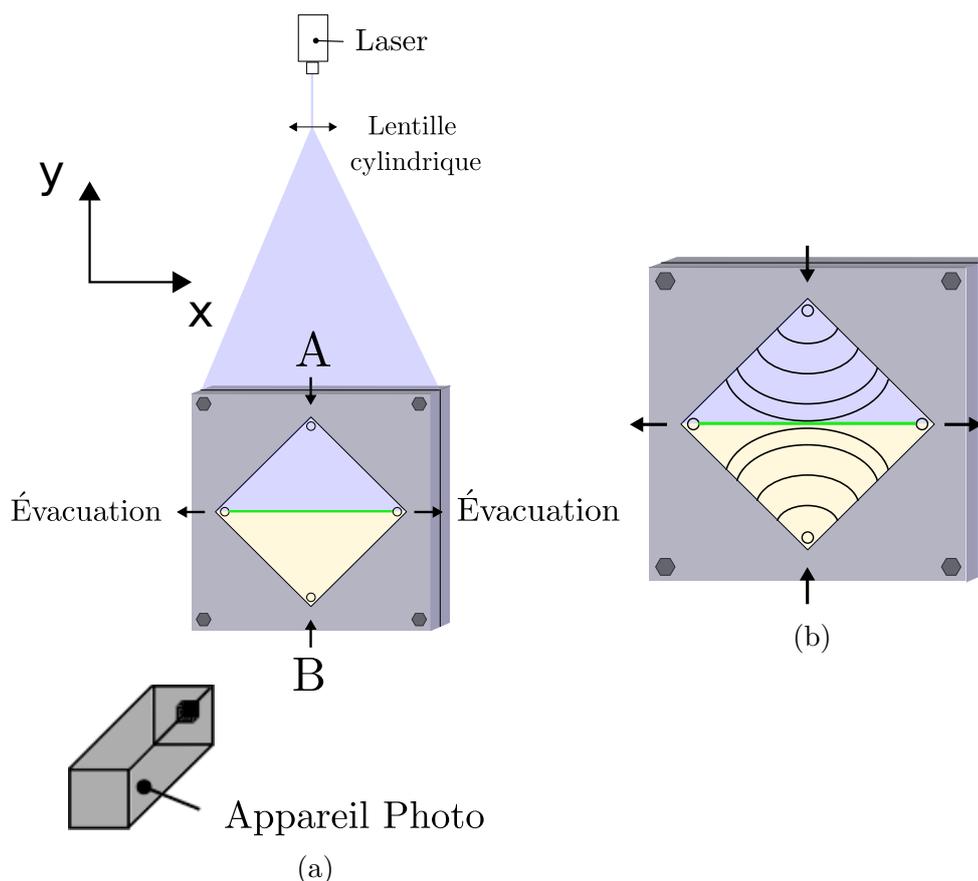


FIGURE 3.10 – a) Dispositif expérimental de la cellule de Hele-Shaw pour former un front plan. b) Écoulement à l'intérieur de la cellule.

pour conséquence d'étirer le front plan ainsi créé entre les deux fluides. L'écoulement à l'intérieur de la cellule pendant l'injection est schématisé sur la figure 3.10b. Afin d'éviter la formation de bulles difficiles à évacuer une fois que l'écoulement est installé, il est important que les deux fluides progressent symétriquement l'un vers l'autre. L'injection se fait à vitesse lente au départ, puis est accélérée par la suite pour affiner au maximum le front. Une fois que le front est suffisamment fin, l'injection est arrêtée et les trous d'évacuation sont obstrués pour éviter les fuites. Pendant l'injection, la cellule est placée horizontalement, lorsque l'injection est arrêtée, nous relevons la cellule pour la placer verticalement en plaçant le fluide le plus lourd en bas du plus léger, ce qui a pour but de stabiliser le front par densité.

Le dispositif est illuminé par un laser émettant à une longueur d'onde de 488 nm, une lentille cylindrique permet de créer une nappe laser dirigée sur une des deux plaques de la cellule afin que la lumière diffuse à travers le plexiglas et illumine la cellule en volume. Lors de la détermination du coefficient de diffusion de B, nous n'utilisons pas de laser mais un panneau de LED placé derrière la cellule, sur ce panneau on vient poser un objet diffusant pour obtenir une lumière blanche homogène. Un appareil photo est placé face à la cellule de Hele-Shaw, il s'agit d'un appareil photo qui prend des clichés 8 bits couleur à intervalle régulier. Lorsqu'aucun cliché n'est pris, la lumière du laser est obturée pour éviter les phénomènes de photobleaching.

La méthode de traitement des images est la même que pour les billes d'hydrogel : nous traduisons les intensités lumineuses en concentrations réelles grâce à une calibration réalisée avant les expériences, puis nous traçons les profils de concentration de F à travers le front.

3.3.2 Fronts de diffusion

Avant de considérer un front de réaction-diffusion, nous testons notre dispositif avec des fronts de diffusion. Pour cela nous réalisons des fronts de diffusion entre une solution de B et une solution de mélange aqueux d'huile Ucon, puis entre une solution de F et une solution de mélange aqueux d'huile Ucon. Dans les deux cas, la solution la plus dense est la solution de B ou de A, elles seront donc placées en-dessous de la solution de Ucon et d'eau.

Diffusion du Ferricyanure de Potassium

Intéressons-nous en premier lieu à déterminer le coefficient de diffusion de B pour différentes viscosités. Pour faire varier la viscosité, nous utilisons un mélange aqueux d'huile Ucon à différentes fractions volumiques, ce mélange sert également de solvant pour la solution de B. Cette dernière est très concentrée en B ($C_{B0} = 6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) afin que le contraste entre les deux solutions soit plus élevé : en effet, plus B est concentrée, plus la solution est foncée. La figure, 3.11 fournit un exemple de cliché d'un front de diffusion entre une solution de B et une solution aqueuse de Ucon. Le premier cliché montre qu'aux temps courts, le front est plan, stable et bien défini, le deuxième cliché représente le même front de diffusion en fin d'expérience, après qu'il ait diffusé durant 7 h, l'interface entre les deux solutions n'est plus nette, et nous pouvons clairement constater que les deux solutions ont diffusé l'une à travers l'autre à partir du front. Aucune instabilité n'est venue perturber le front de diffusion.

À partir de ces clichés, nous pouvons relever l'intensité lumineuse dans la cellule, celle-ci est absorbée par la solution suivant une loi de Beer-Lambert qui nous permet de

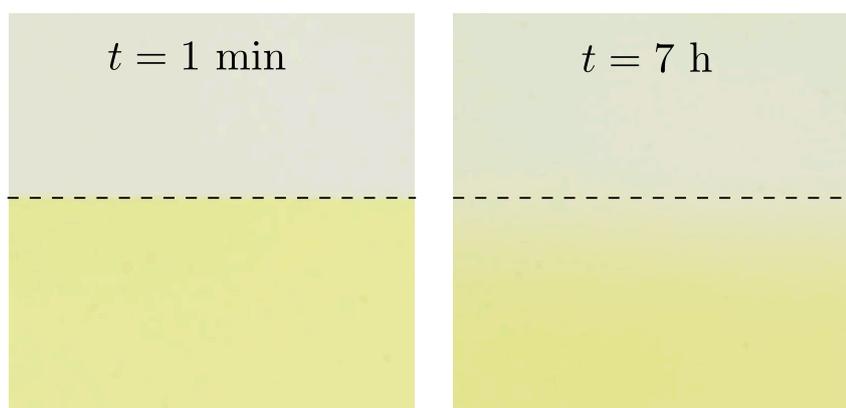


FIGURE 3.11 – Front de diffusion entre une solution de B dans un mélange constitué de 50% d'huile Ucon et 50% d'eau distillée (en-dessous) et un mélange aqueux d'huile Ucon de même viscosité. La ligne pointillée noire représente la position initiale de l'interface entre les deux fluides.

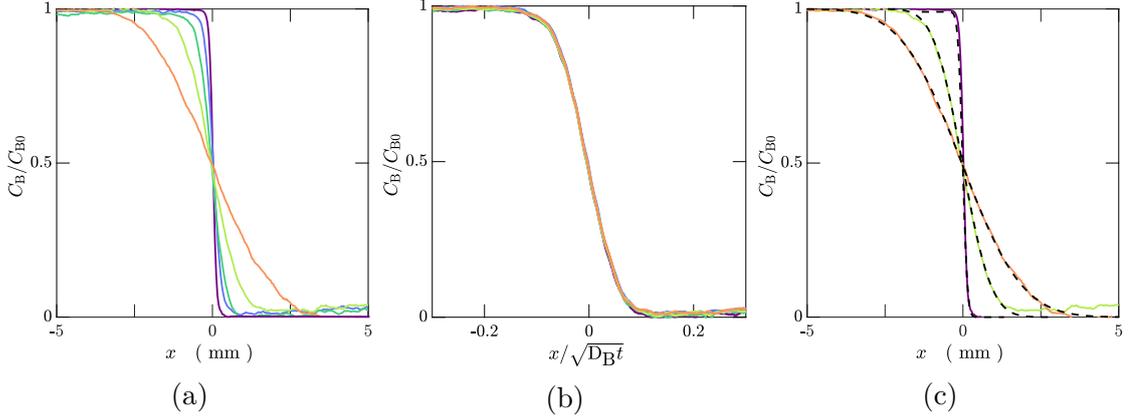


FIGURE 3.12 – a) Profils expérimentaux de concentration en B. b) Profils expérimentaux de concentration en B, l’axe des x est divisé par $\sqrt{D_B t}$. c) Profils expérimentaux de concentration en B ajustés par une courbe de la forme $0.5 \times \text{erfc}(x/(2\sqrt{D_B t}))$ (---). Les profils correspondent aux temps : $t = 1$ min (—), $t = 40$ min (—), $t = 80$ min (—), $t = 220$ min (—), $t = 500$ min (—).

remonter à la concentration effective en B :

$$C_B = -\frac{1}{\epsilon l} \log \left(\frac{I}{I_0} \right), \quad (3.34)$$

avec ϵ l’absorptivité molaire, I l’intensité lumineuse, et l la longueur du trajet optique dans la solution traversée.

Nous pouvons alors tracer les profils de concentration de B à différents temps, comme représenté sur la figure 3.12a. Sur cette figure, nous pouvons observer que le profil de C_B à $t = 1$ min passe de 1 à 0 sur une très petite distance, la concentration en B chute brusquement au passage de l’interface, cette dernière est donc bien définie. Lorsque t augmente, la chute de concentration est de moins en moins violente et le gradient de concentration diminue par diffusion. La figure 3.12b confirme que le seul phénomène mis en jeu ici est la diffusion : lorsque l’axe des temps est divisé par la longueur diffusive $\sqrt{D_B t}$, les profils se superposent parfaitement. Pour déterminer le coefficient de diffusion de B, D_B , nous ajustons la solution de l’équation de diffusion 3.35 à chaque profil expérimental, nous obtenons la figure 3.12c qui montre que les courbes expérimentales sont très bien ajustées par les courbes théoriques. Nous moyennons les coefficients de diffusion obtenus pour chaque profil et nous obtenons ainsi un coefficient de diffusion expérimental.

$$\frac{C_B}{C_{B0}} = \frac{1}{2} \text{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_B t}} \right) \quad (3.35)$$

Nous réalisons six expériences à six viscosités différentes, les coefficients de diffusion associés sont représentés en fonction de la viscosité du liquide sur la figure 3.13. Dans le cas d’une solution purement aqueuse de B à 25 °C, nous trouvons un coefficient de diffusion $D_B = 6.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Les valeurs de D_B trouvées dans la littérature oscillent entre $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [91–93]. La valeur expérimentale trouvée à partir du front de diffusion de B se situe dans cet intervalle, ce qui valide la méthode de mesure employée. Par la suite, nous utiliserons les valeurs de D_B de la figure 3.13.

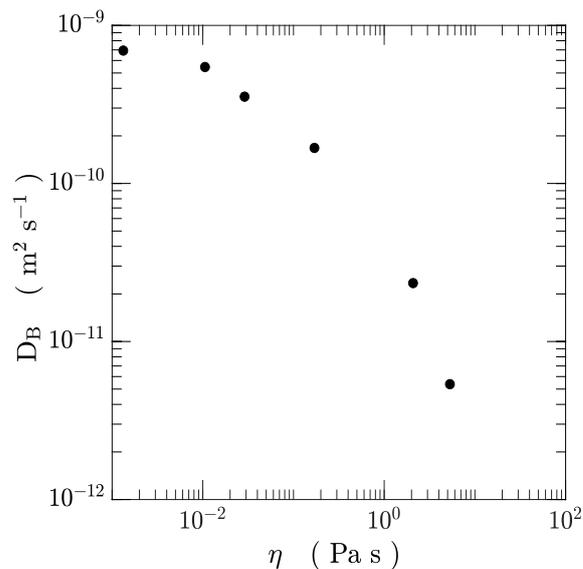


FIGURE 3.13 – Coefficient de diffusion du ferricyanure de potassium en fonction de la viscosité dans un mélange aqueux d’huile Ucon.

Diffusion de la Fluorescéine

Nous avons recours au même procédé pour déterminer le coefficient de diffusion de la fluorescéine D_F à différentes viscosités.

Différemment à B, F fluoresce lorsqu’il est illuminé par un laser de longueur d’onde 488 nm, nous utilisons donc le dispositif représenté sur le schéma 3.10a, ce qui nous permet d’avoir accès à la concentration effective en F par une simple calibration entre l’intensité de la fluorescence, et la concentration en F. Nous pouvons observer sur la figure 3.14 trois clichés montrant la diffusion de la fluorescéine à travers un fond plan. À $t = 1$ min, le front entre la solution de fluorescéine et la solution aqueuse d’huile Ucon est bien net, lorsque le temps augmente, ce front se fait de plus en plus diffus : les deux solutions diffusent

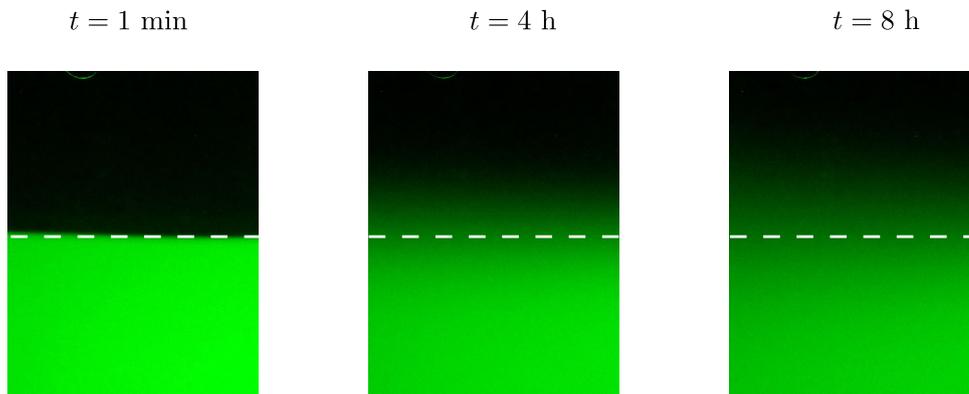


FIGURE 3.14 – Front de diffusion entre une solution de F dans un mélange constitué de 50% d’huile Ucon et 50% d’eau distillée (en-dessous) et un mélange aqueux d’huile Ucon de même viscosité. La ligne pointillée blanche représente la position initiale de l’interface entre les deux fluides.

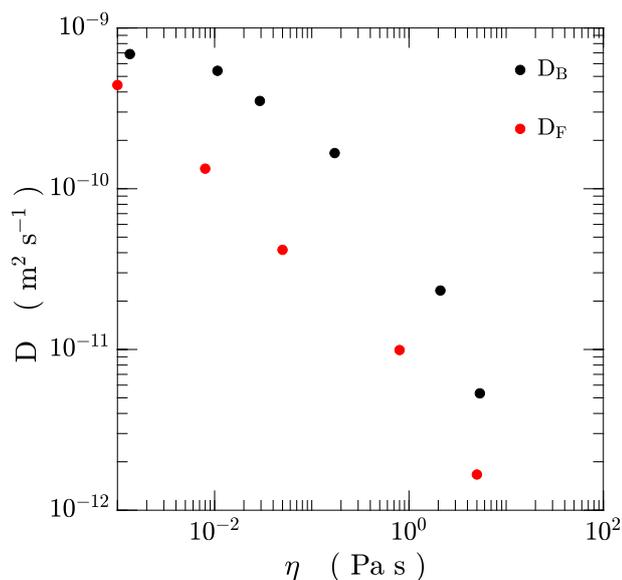


FIGURE 3.15 – Coefficient de diffusion du ferricyanure de potassium B et de la fluorescéine F, en fonction de la viscosité dans un mélange aqueux d’huile Ucon.

l’une dans l’autre, réduisant les gradients de concentration.

De la même manière qu’avec le ferricyanure de potassium, nous traçons les profils de concentration à travers le front, nous les ajustons avec l’expression 3.35 afin de déterminer un coefficient de diffusion pour chaque expérience. La figure 3.15 résume les différents coefficients de diffusion de F obtenus pour cinq viscosités différentes, nous y représentons également le coefficient de diffusion de B. La valeur de D_F dans une solution purement aqueuse à 25°C est $D_F = 4.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, tandis que la valeur trouvée dans la littérature est de $D_F = 4.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La valeur expérimentale est donc bien en accord avec la valeur reportée dans la littérature, avec une erreur d’au plus 5%. Nous pouvons également constater que le coefficient de diffusion du ferricyanure de potassium est systématiquement plus élevé que celui de la fluorescéine, et donc que celui de la fluorescéine. Un front de réaction entre A et B, aura donc tendance à se déplacer de B vers A, i.e. de l’espèce au coefficient de diffusion le plus élevé, vers l’espèce au coefficient de diffusion le moins élevé.

Les expériences de fronts de diffusion réalisées ont permis d’une part de vérifier la pertinence du dispositif expérimental utilisé pour étudier par la suite les fronts de réaction-diffusion, mais également de déterminer les coefficients de diffusion des différentes espèces que nous utilisons dans cette thèse. En outre, dans la cas de la fluorescéine comme du ferricyanure de potassium, nous constatons à quel point la viscosité d’une solution influe sur ses propriétés diffusives : en faisant varier la viscosité sur quatre ordres de grandeur, le coefficient de diffusion varie sur trois ordres de grandeur. Cette étude est donc un préliminaire indispensable à toute étude de mélange.

3.3.3 Fronts de réaction-diffusion

Nous réintroduisons dans ce paragraphe la réaction $A + B \longrightarrow F$ afin d’étudier un front de réaction-diffusion entre les deux réactifs A et B.

Nous travaillons avec des fluides de viscosité $\eta = 7 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, dans lesquels les coefficients de diffusion de A, B et F sont les suivants : $D_{A/F} = 1.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la fluorescine et la fluorescéine, et $D_B = 5.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le ferricyanure de potassium. La concentration en A est $C_{A0} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ tandis que la concentration en B est $C_{B0} = 3 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pour une première expérience, et $C_{B0} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pour une seconde expérience. Le pH et la température sont maintenus constant : pH = 12 et $T = 23^\circ\text{C}$.

Considérons dans un premier temps l'expérience où la concentration initiale en B est $C_{B0} = 3 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. La figure 3.16 représente un front de réaction entre A (position inférieure) et B (position supérieure). À $t = 0$, le front de réaction entre les deux réactifs est fin, lorsque t augmente, le front de réaction s'élargit tandis que ses bords deviennent moins nets. Le front de réaction ne se propage pas symétriquement, il avance dans la direction de B vers A. Cette observation s'explique par la différence entre les concentrations initiales en réactifs, $C_{B0} \gg C_{A0}$, ainsi que par la différence entre les valeurs des coefficients de diffusion, $D_B > D_A$, ce qui, comme étudié dans le paragraphe 3.1, a pour conséquence la dissymétrie du front de réaction-diffusion. Nous pouvons également noter que le front reste bien droit pendant toute la durée de l'expérience, aucune déstabilisation n'est constatée.

Nous traçons les profils de concentration en F à travers le front de réaction que l'on trouve représentés sur la figure 3.17a. Sur ces profils de concentration, A correspond à $x < 0$ et B à $x > 0$. À $t = 0 \text{ min}$, le front de réaction-diffusion est encore très fin ($\sim 0.07 \text{ mm}$), puis il s'élargit en progressant vers A.

L'écoulement qui amène les réactifs en contact est un écoulement de type élongationnel avec un point d'arrêt au centre. Le champ de vitesse associé est :

$$u(x) = \gamma x \quad (3.36)$$

$$v(y) = -\gamma y, \quad (3.37)$$

avec γ le taux de compression. Cette configuration permet d'avoir accès à une mesure directe de l'échelle de Batchelor [7] qui représente l'échelle à laquelle l'élargissement de la lamelle par diffusion moléculaire et parfaitement équilibrée par la compression cinématique du substrat due à l'écoulement élongationnel. Si le taux de compression est constant, il en résulte un état d'équilibre entre compression par étirement et élargissement par diffusion caractérisée par une largeur de lamelle constante. Cette échelle de Batchelor s'exprime de la manière suivante :

$$l_B = \sqrt{\frac{D_F}{\gamma}}. \quad (3.38)$$

La longueur de Batchelor se définit dans notre cas, comme étant l'écart type de la gaussienne ajustée au profil de concentration à $t = 0$, au moment où nous coupons l'écoulement. Nous mesurons $l_B = 0.07 \text{ mm}$, ce qui correspond à un taux de compression égal $2.65 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Nous construisons le nombre de Damköhler des fronts de réaction-diffusion sur cette longueur :

$$Da = \frac{l_B^2/D_A}{\tau}. \quad (3.39)$$

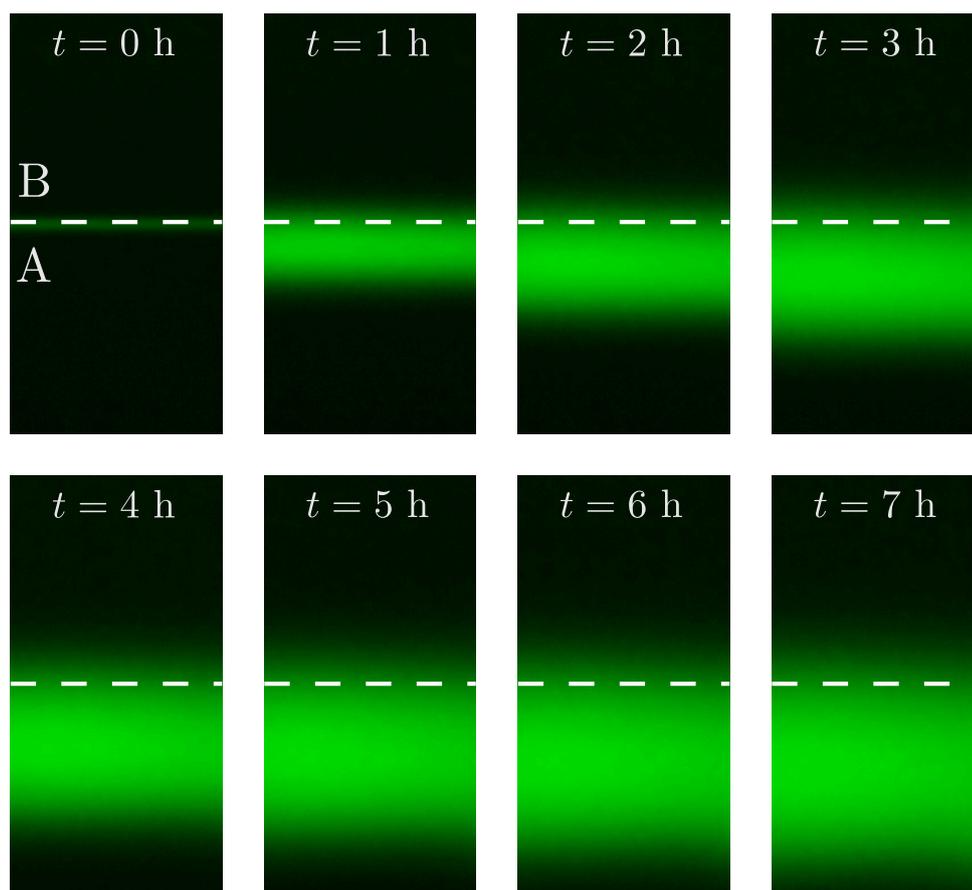


FIGURE 3.16 – Front de diffusion entre une solution de A et de B à différents temps. La ligne pointillée blanche représente la position initiale de l’interface entre les deux fluides. Les concentrations initiales en réactifs sont $C_{A0} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ et $C_{B0} = 3 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Revenons aux profils de concentration représentés sur la figure 3.17a. Il apparaît que le maximum de concentration en F augmente sur les premières minutes, puis à partir de $t = 8 \text{ min}$, il reste constant jusqu’à la fin de l’expérience. Cette observation qualitative est confirmée quantitativement par la figure 3.18 qui représente la concentration maximale en F au cours du temps. En quelques minutes la concentration en F atteint son niveau maximal qui correspond à la concentration initiale en réactif A. Une fois que ce niveau de concentration a été atteint, le maximum de concentration n’augmente plus et se déplace seulement dans l’espace en direction du réactif le moins concentré, en l’occurrence A. Cette expérience se rapproche donc très nettement de la limite asymptotique aux temps longs étudiée dans le paragraphe 3.1. En effet, le nombre de Damköhler associée à cette expérience et construit avec l’expression 3.39, est $Da = 12.5 > 1$. Dans cette limite, pour que la réaction ait lieu, il faut donc attendre que les réactifs diffusent l’un à travers l’autre. Dans le cas asymptotique aux temps longs, la réaction est considérée comme instantanée, le maximum de concentration de F est donc atteint aussitôt que les réactifs sont en contact. Dans le cas expérimental, nous pouvons constater que ce n’est pas le cas et qu’il faut quelques minutes avant que le maximum de F soit atteint, en effet, la réaction en A et B n’est pas instantanée, ce qui explique que pour les premiers profils de

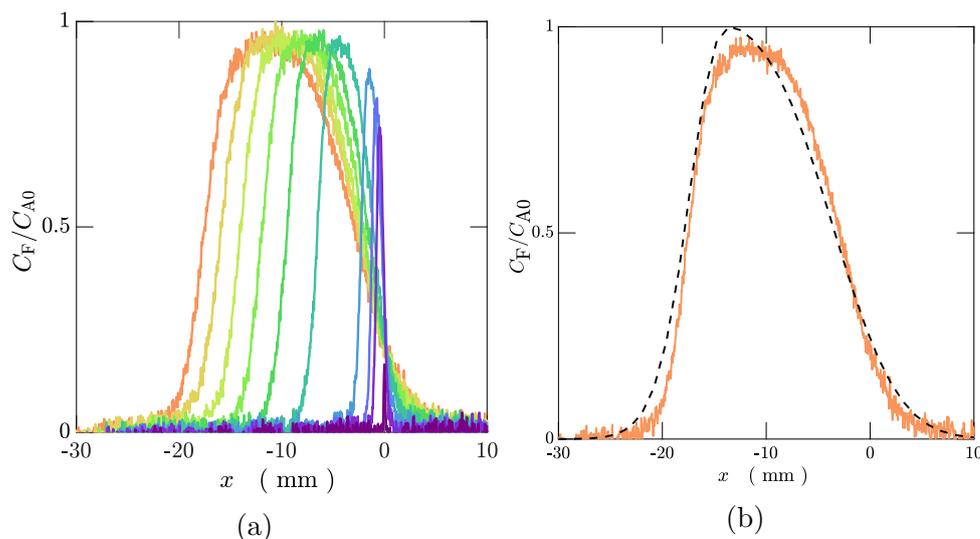


FIGURE 3.17 – a) Profils expérimentaux de concentration en F dans un front de réaction-diffusion plan entre A et B. La position initiale du front se situe en $x = 0$. Les concentrations initiales en réactifs sont $C_{A0} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ et $C_{B0} = 3 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Les profils correspondent aux temps : $t = 1 \text{ min}$ (—), $t = 2 \text{ min}$ (—), $t = 4 \text{ min}$ (—), $t = 8 \text{ min}$ (—), $t = 16 \text{ min}$ (—), $t = 32 \text{ min}$ (—), $t = 64 \text{ min}$ (—), $t = 128 \text{ min}$ (—), $t = 256 \text{ min}$ (—), $t = 512 \text{ min}$ (—). b) Profil de concentration en F expérimental (—) et analytique à partir de l’expression 3.21 (---) pour $t = 512 \text{ min}$.

concentration en F, $C_{F,\text{max}}/C_{A0} \neq 1$.

La figure 3.18 représente l’évolution de la position du maximum de concentration en F au cours du temps, nous constatons qu’après quelques secondes, $x(C_{F,\text{max}})$ évolue comme $\sqrt{D_A t}$, ce qui est conforme aux prédictions établies dans le chapitre 3.1. Cette expérience représente donc la limite diffusionnelle où les réactifs sont consommés immédiatement dès qu’ils sont mis en contact par diffusion, il en résulte une concentration maximale en produit qui reste constante au court du temps car le F est produit à la même vitesse qu’il diffuse.

Nous pouvons également comparer les fronts expérimentaux obtenus avec l’intégrale de presque convolution de l’expression 3.21 décrite dans le paragraphe 3.2.1. Nous obtenons la figure 3.17b. Nous constatons que la solution issue de l’expression 3.21 ajuste assez bien le profil expérimental de F. Dans les deux cas, on constate la dissymétrie des profils liée à la différence de concentrations initiales en réactifs, ainsi que le déplacement du front vers le réactif le moins concentré (i.e A) qui en résulte.

Éloignons-nous de la limite asymptotique aux temps longs pour considérer un front de réaction-diffusion entre A et B dans la limite des temps courts, c’est donc la chimie qui est limitante dans cette situation. Les concentrations initiales en réactifs sont : $C_{A0} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ et $C_{B0} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Bien que nous soyons toujours dans le cas $C_{B0} \gg C_{A0}$, nous ne pouvons plus considérer la réaction comme quasiment instantanée face à la diffusion. Le temps de réaction τ associé à cette concentration en B pour la viscosité considérée est $\tau = 3000 \text{ s} = 50 \text{ min}$. L’échelle de Batchelor mesurée dans cette expérience est $l_B = 0.12 \text{ mm}$ et le nombre de Damköhler, construit avec l’expression 3.39,

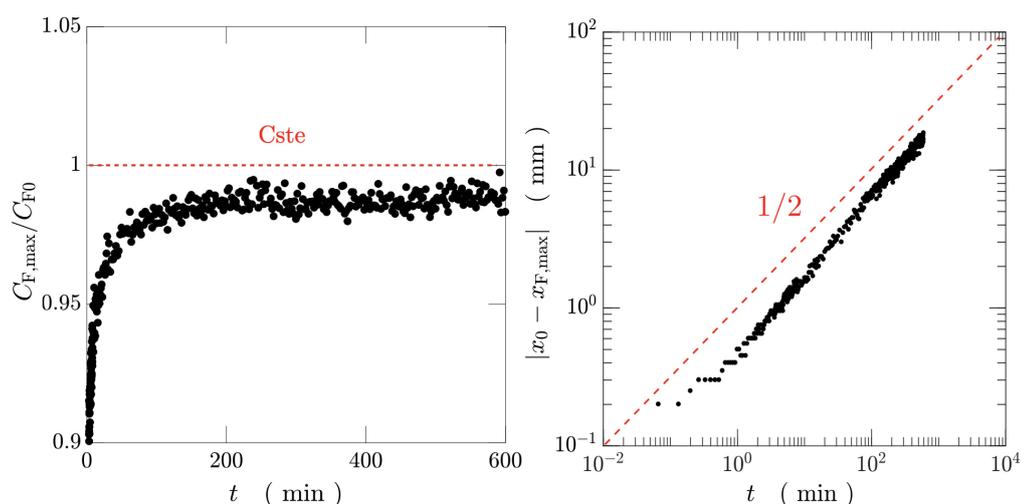


FIGURE 3.18 – a) Évolution du maximum de concentration de F au cours du temps. b) Évolution de la position du maximum de concentration de F aux cours du temps.

est $Da = 0.04 < 1$, la réaction est donc limitante.

En effet, lorsque nous traçons les profils de concentration en F à travers le front, nous obtenons la figure 3.19a, où nous pouvons constater que la réaction est plus lente que précédemment. Le maximum de concentration en F augmente tout au long de l'expérience, et ne reste constant qu'après plusieurs heures ($t > 4$ h). Comme précédemment,

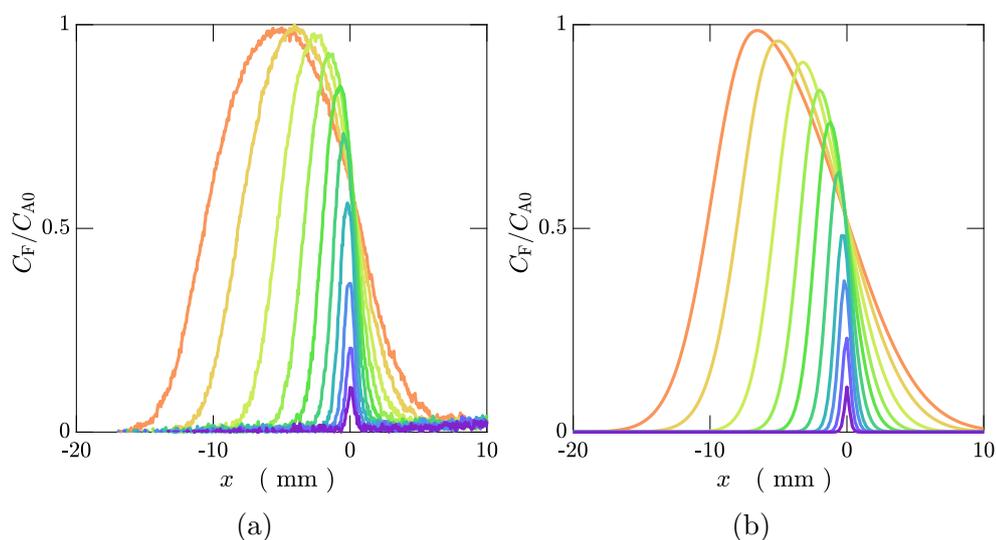


FIGURE 3.19 – a) Profils expérimentaux de concentration en F dans un front de réaction-diffusion plan entre A et B. La position initiale du front se situe en $x = 0$. b) Profils numériques de concentration en F dans un front de réaction-diffusion plan entre A et B. Les concentrations initiales en réactifs sont $C_{A0} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ et $C_{B0} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. La position initiale du front se situe en $x = 0$. Les profils correspondent aux temps : $t = 0$ min (—), $t = 4$ min (—), $t = 8$ min (—), $t = 16$ min (—), $t = 32$ min (—), $t = 64$ min (—), $t = 128$ min (—), $t = 256$ min (—), $t = 512$ min (—).

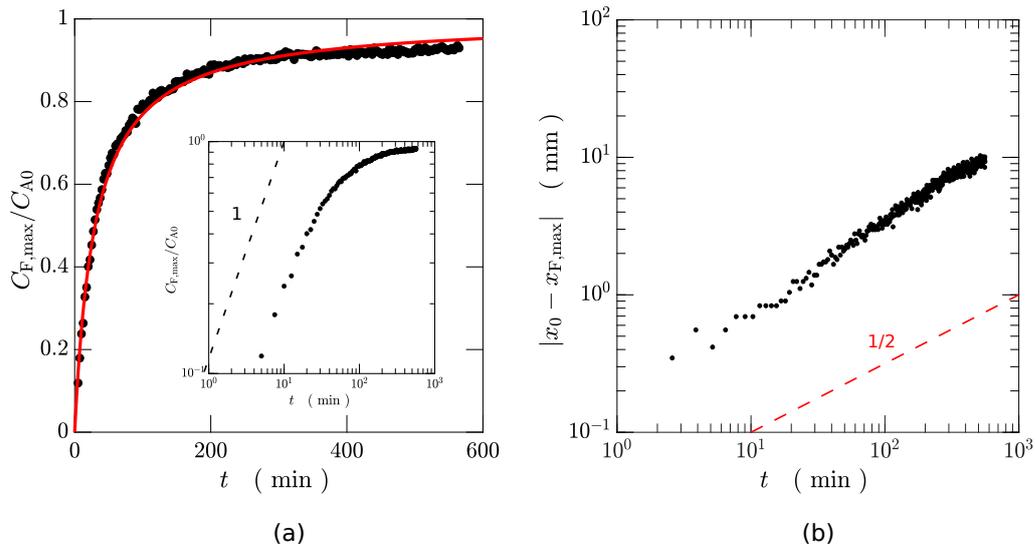


FIGURE 3.20 – a) Évolution du maximum de concentration de F au cours du temps. Les points expérimentaux (\bullet), sont ajustés par une expression de la forme $(t/\tau)/(1+t/\tau)$ (—). L'insert représente la même figure en échelle logarithmique. b) Évolution de la position du maximum de concentration de F aux cours du temps.

les réactifs doivent attendre que la diffusion les amène en contact pour réagir, cependant, dans ce cas-là, la réaction a lieu alors que les réactifs se sont déjà interpénétrés par diffusion, et donc sont déjà mélangés. Nous remarquons également que les profils sont moins dissymétriques que dans le cas précédent, ce qui s'explique par le fait que le rapport des concentrations des réactifs est plus faible dans cette situation. Nous pouvons comparer les profils expérimentaux obtenus avec les profils numériques issus des équations de réaction-diffusion tracés sur la figure 3.19b. Nous constatons que les profils numériques ressemblent fortement aux profils expérimentaux, validant ainsi la pertinence des résultats extraits des fronts de réaction-diffusion expérimentaux.

Pour ce qui est de l'évolution de la position de ce maximum de concentration, nous remarquons qu'aux même temps, la position de $C_{F,\max}$ est plus avancée dans le cas asymptotique aux temps longs que dans le cas présent, ce qui s'explique encore par le rapport des concentrations en réactifs : le flux de B est moins important que dans le cas précédent. Cependant, lorsque nous traçons la position de $C_{F,\max}$ en fonction du temps sur la figure 3.20, nous constatons qu'il n'y a pas une nette différence entre les deux cas : la position du maximum semble évoluer comme \sqrt{t} . Nous sommes toujours dans un régime où le rapport des concentrations en réactifs est élevé, et donc le déplacement du maximum de concentration ne dépend que des histoires des flux de réactifs.

La figure 3.20 illustre quantitativement la différence entre le cas correspondant à la limite asymptotique aux temps longs et celui-ci : précédemment, le maximum de concentration était atteint en quelques minutes, tandis que dans la figure 3.20, le maximum de concentration augmente linéairement en t . Nous constatons également que la courbe de C_{\max} de la figure 3.20 est très bien ajustée par une expression de la forme :

$$\frac{C_{\max}}{C_{A0}} = \frac{t/\tau}{1+t/\tau} \xrightarrow{t \rightarrow 0} \frac{t}{\tau}, \quad (3.40)$$

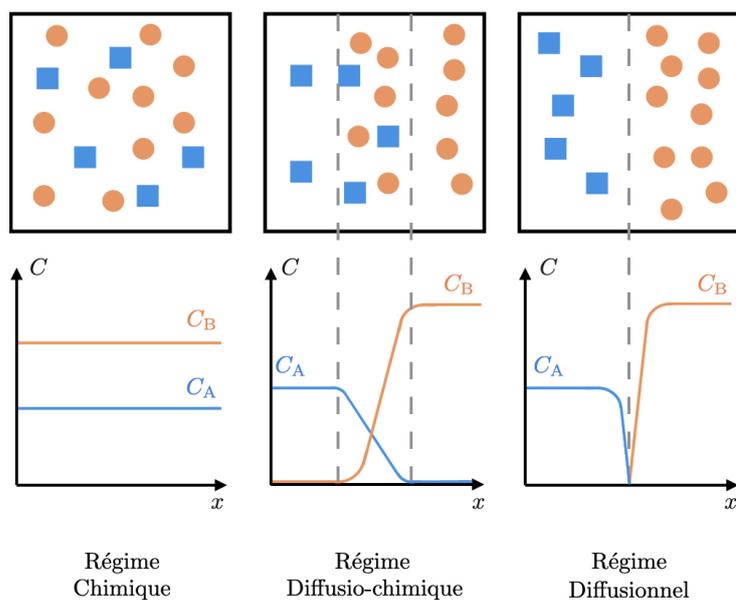


FIGURE 3.21 – Schémas explicatifs des trois régimes cinétiques.

ce qui correspond à l'expression de l'évolution de C_F dans le cas où A et B sont pré-mélangés (i.e. $Da < 1$), le τ appliqué correspond au temps de réaction empirique déterminé en amont de l'expérience et précisé plus haut (50 min). À temps courts on trouve une pente 1 dans la courbe tracée en échelle logarithmique. Dans cette situation, c'est la réaction qui limite le phénomène mais dans un milieu qui est cependant piloté par la diffusion. En effet, trois régimes cinétiques peuvent être explorés, ces régimes sont schématisés sur la figure 3.21. Le régime diffusionnel correspond à la limite asymptotique au temps long, les réactifs doivent attendre que la diffusion les amène au contact pour réagir, la concentration maximale reste constante car le produit est créé à la même vitesse qu'il diffuse dans le milieu. Le régime chimique correspond au cas où les deux réactifs sont pré-mélangés dans un volume qui n'évolue plus : cette situation correspond à celle étudiée dans le chapitre 2 où A et B sont mélangés de façon homogène dans une cuve à volume constant. La concentration maximale en produit évolue alors linéairement suivant les équations de cinétique d'ordre 1 ou 2. Ces deux régimes sont bien renseignés, cependant, le troisième régime, que l'on appelle diffusio-chimique, fait apparaître un phénomène intéressant et à notre connaissance non étudié. Dans ce régime, la réaction est suffisamment lente pour limiter le phénomène, la concentration en produit augmente donc comme t , cependant à temps courts, rien n'est plus efficace que la diffusion, et le volume réactionnel évolue également au court du temps, alimenté par le flux j_F du produit créé. Ce régime correspond donc à une production chimique dans un volume bien mélangé (i.e. $C_{f,\max} \sim t$) mais ce volume n'est pas constant et augmente en \sqrt{Dt} . La traduction de ce régime en termes d'évolution de la concentration moyenne est étudié dans le chapitre suivant.

Finalement, le dispositif expérimental pour créer de fronts de réaction-diffusion plan s'avère donner des résultats satisfaisants, confirmés par des études analytiques et numériques. Cependant, la limite asymptotiques aux temps courts où la réaction est lente devant la diffusion n'a pas pu être atteinte. Le deuxième cas présenté correspond à un cas intermédiaire peu renseigné théoriquement où nous en sommes majoritairement réduits à des comparaisons numériques. Cependant, la cellule de Hele-Shaw reste un bon moyen d'étudier la réaction-diffusion en milieux infinis et de mesurer des concentrations maximales.

Ce chapitre a introduit le concept de diffusion indispensable à l'étude du mélange. la réaction décrite dans le chapitre précédent a été directement utilisée dans le cadre d'expériences de réaction-diffusion pour différentes géométries, en milieu infini et semi-infini. Ces études ont montré le potentiel expérimental de la réaction, grâce à laquelle nous avons pu tracer des profils de concentration précis obtenus en mesurant simplement la fluorescence du produit. Nous avons également vérifié ce qu'implique un rapport élevé entre les concentrations en réactifs, ce qui est indispensable si nous voulons obtenir des temps de réaction qui ne dépassent pas plusieurs heures. La conséquence étant une dissymétrie dans les profils de concentration, ainsi qu'un déplacement de la zone de réaction du réactif le plus concentré vers le moins concentré.

Enfin, ces expériences font apparaitre un phénomène très intéressant qui est l'évolution d'une concentration pilotée par la chimie dans un ensemble qui est régi par la diffusion, il y a donc deux temps caractéristiques associés différents : rien n'est plus rapide que la diffusion à temps courts, c'est pour cela que la chimie est limitante, pour qu'ensuite ce soit la diffusion qui devienne l'ingrédient limitant. Ce régime, ainsi que le régime chimique et diffusionnel sont également étudiés et complétés par les études du chapitres suivant.

CHAPITRE 4

DIFFUSION-RÉACTION EN GÉOMÉTRIE RADIALE

Nous présentons dans ce chapitre une expérience de réaction-diffusion en géométrie radiale en considérant une goutte de réactif A injectée dans une cellule de Hele-Shaw radiale remplie de réactif B. Ce chapitre s'appuie sur le précédent qui a permis d'introduire les fronts de réaction-diffusion dans leur principes fondamentales ainsi que de discuter des rapports de concentrations ($B/A \gg 1$) sur la dissymétrie du profil de produit.

4.1 Présentation de l'expérience

4.1.1 Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé pour étudier la réaction-diffusion en géométrie radiale est schématisé sur la figure 4.1. Il s'agit d'une cellule de Hele-Shaw constituée de deux plaques de plexiglas circulaires de diamètre 25 cm pour la plaque du bas, et 20 cm pour celle du haut. La plaque inférieure est cerclée d'un rebord de 1 cm pour prévenir les fuites ; la plaque supérieure est percée en son centre d'un trou de 0.2 cm de diamètre. L'écartement des deux plaques est de 0.75 mm et est réalisé à l'aide de trois cales réparties de manière équidistante entre les deux plaques. La cellule ainsi formée, est éclairée en volume à l'aide d'un laser argon émettant deux longueurs d'onde, 488 nm et 514 nm, ce qui nous permet de venir exciter simultanément les deux fluorophores que sont la fluorescéine (vert) et la rhodamine (rouge). Cette technique d'illumination a déjà été employée et détaillée par M. Kree et E. Villermaux dans le cadre de l'étude du mélange en milieux poreux [8]. Le faisceau laser émis traverse une lentille convergente de focale $f' = 5$ cm afin de l'agrandir avant qu'il ne soit réfléchi par un miroir concave. On appose sur le miroir un objet diffusant (en l'occurrence du papier optique) afin d'éviter les tavelures. De cette manière, la cellule est illuminée en volume de façon homogène. Un appareil photo couleur est placé à la verticale de la cellule afin de filmer en vue de dessus. Pour obtenir un contraste optimal, la cellule est surélevée par rapport à un papier noir absorbant : la lumière du laser traverse la cellule et n'est que très peu réfléchi par le papier noir qui se situe à distance

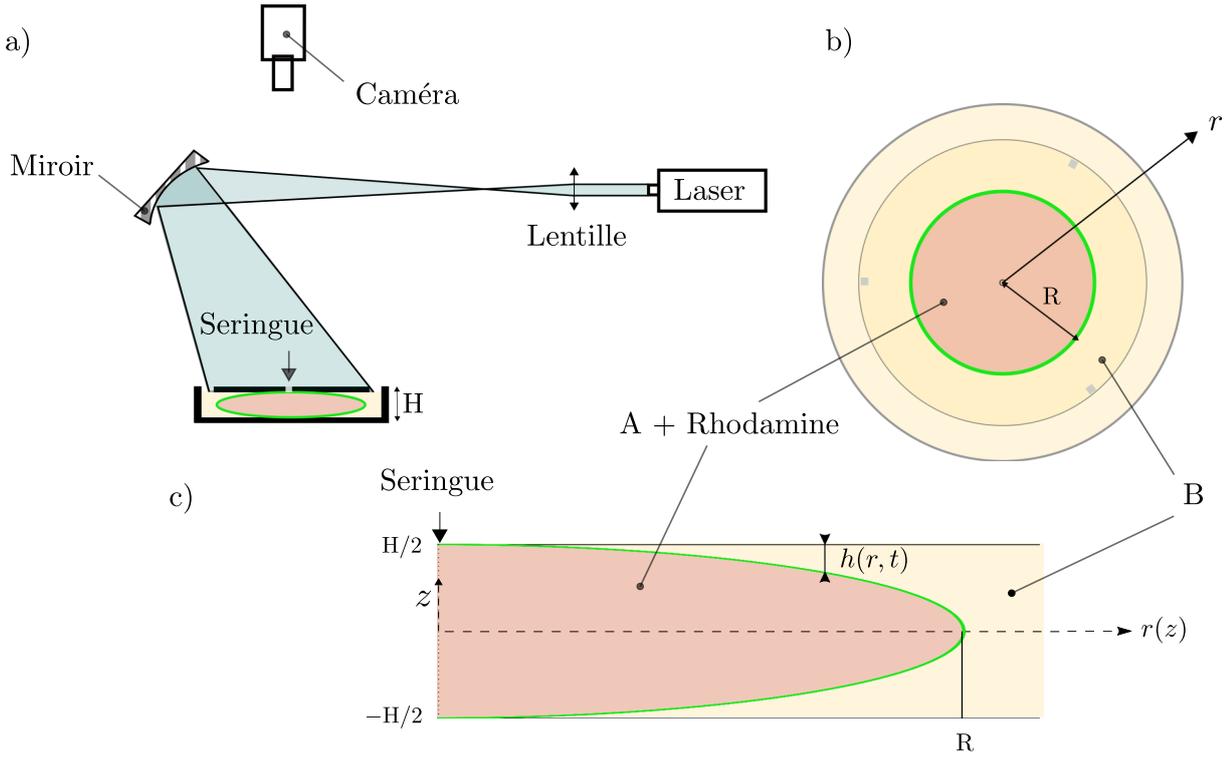


FIGURE 4.1 – Dispositif expérimental de la cellule de Hele-Shaw utilisée. a) Vue de côté du montage. b) Vue du dessus de la goutte formée à l’intérieur de la cellule. c) Vue agrandie sur la forme de la goutte à l’intérieur de la cellule vue de côté.

de la cellule, assurant ainsi un fond dont le niveau de gris est proche de zéro.

La cellule est initialement remplie de B, on vient ensuite injecter un mélange de réactif A et de rhodamine (notée Rh pour plus de commodité), à l’aide d’une seringue dont l’embout est relié à l’orifice situé sur la plaque du dessus. L’injection s’opère avec l’aide d’un pousse-seringue afin de maîtriser le débit d’injection et d’assurer une vitesse d’injection constante. Une fois que la goutte de A a atteint la taille souhaitée ($r = R \sim 4$ cm), on arrête l’injection et on active le laser ainsi que l’intervallomètre de l’appareil photo.

Le fluide de travail, dans lequel sont réalisées les solutions, est constitué d’un mélange de 10% de Ucon et de 90% d’eau distillée, ce qui correspond à une viscosité de $\eta_{10\%Ucon} = 7 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, à une température de 23°C . On utilise des solutions visqueuses pour prévenir l’apparition d’instabilités dépendantes du temps, ainsi que pour diminuer les risques de mouvement de convection à l’intérieur de la cellule. À cette viscosité, les coefficients de diffusion sont $D_{A/F} = 1.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la fluorescine et la fluorescéine, $D_B = 5.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le ferricyanure de potassium, et $D_{Rh} = 4.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la rhodamine [94]. La température et le pH sont maintenus constants à 23°C et à $\text{pH} = 12$.

Notons que dans ce genre de dispositif, nous n’avons accès qu’à la mesure intégrée de la concentration en F ou en Rh, au travers de l’épaisseur H (cf. 4.1). Les courbes de calibration entre les niveaux de gris et les concentrations en F et Rh sont réalisées dans les conditions de l’expérience, en remplissant la cellule de Hele-Shaw de solutions de F ou de Rh à différentes concentrations. En outre, nous avons également calibré en épaisseur les deux fluorophores : pour différentes épaisseurs de solution dans la cellule, le

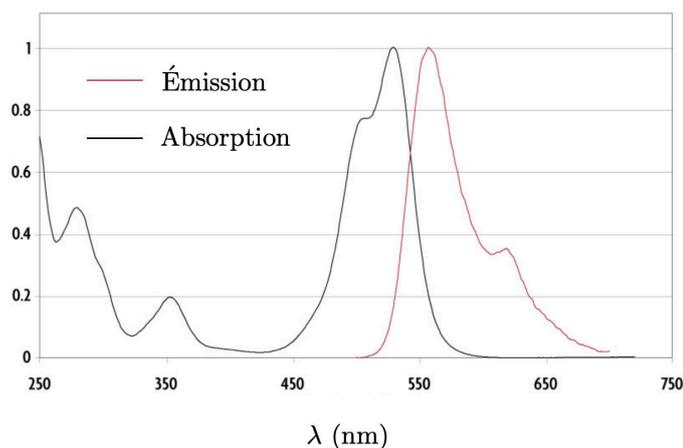


FIGURE 4.2 – Spectre d'émission et d'absorption de la rhodamine 6G [95].

signal d'intensité reçu est bien proportionnel à l'épaisseur de la couche fluorescente. Nous pouvons donc relier directement intensité de fluorescence et concentration.

Nous avons mentionné l'emploi de rhodamine dans les solutions qui, comme la fluorescéine, est un fluorochrome. La rhodamine employée dans les expériences est de la rhodamine 6G pure de formule brute $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$. Ses spectres d'émission et d'absorption sont représentés sur la figure 4.2 : le pic d'absorption se situe autour de 515 nm, tandis que le pic d'émission se trouve autour de 565 nm. La fluorescence de la rhodamine a donc une couleur rouge. Nous utilisons de la rhodamine en tant que traceur passif qui permet de connaître le profil de la goutte à l'intérieur de la cellule au début de chaque expérience, lorsque les réactifs n'ont pas encore réagi.

Pour pouvoir utiliser la rhodamine comme traceur passif, il ne faut pas qu'elle intervienne dans la réaction entre A et B, ni qu'elle ne la perturbe en aucune manière. Pour s'en assurer nous procédons à une série d'expériences similaires à celles du chapitre 2, lorsqu'il s'agissait d'étudier la cinétique. Chaque expérience réalisée est doublée : la première expérience sert de référence, la rhodamine n'y est pas présente, on injecte une solution de A dans une cuve remplie de B avant de tracer l'évolution de la concentration en fluorescéine en fonction du temps. Dans la deuxième expérience, réalisée dans les mêmes conditions que la première, on ajoute de la rhodamine à la solution de A avant de l'injecter dans la cuve remplie de B. Le pH, la température et la viscosité sont maintenus constants ($pH = 12$, $T = 23$ °C, $\eta = 7 \times 10^{-3}$ Pa · s), on varie la concentration en A, en B et en Rh. La figure 4.3a représente les résultats d'une même expérience réalisée avec et sans rhodamine. Les deux courbes se superposent, montrant ainsi que la présence de rhodamine n'influe pas sur la réaction entre A et B. D'autres expériences réalisées à des concentrations en A, B et Rh différentes valident cette conclusion. L'ajout de rhodamine dans les solutions de A et de B n'a pas d'influence sur la réaction, ni sur sa cinétique.

Lorsqu'on utilise deux fluorophores dans une même expérience, il est nécessaire de prendre en compte d'éventuelles interactions entre leurs spectres d'émission-absorption respectifs. Le domaine d'absorption de la rhodamine (autour de 515 nm) se situe dans le domaine d'émission de la fluorescéine (autour de 520 nm), cela signifie que la rhodamine peut absorber la fluorescence de F modifiant par ce fait la courbe de correspondance entre intensité de la fluorescence et concentration de F. La connaissance de la concentration de

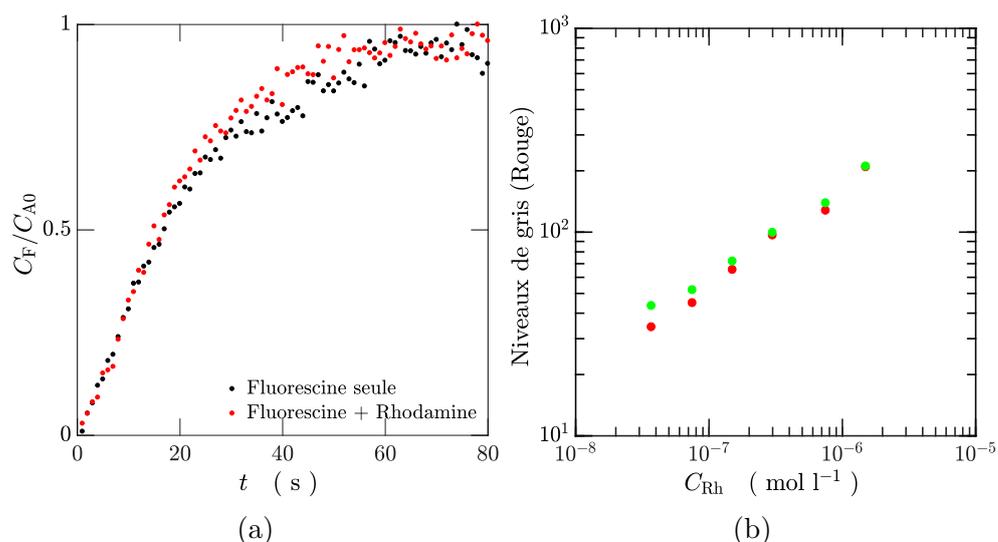


FIGURE 4.3 – a) Évolution de la concentration en F en fonction du temps avec et sans ajout de rhodamine dans la solution de fluorescine : les deux courbes se superposent montrant ainsi que l’ajout de rhodamine n’influe pas sur la cinétique de réaction. b) Courbe de calibration des niveaux de gris (composante rouge) pour différentes concentrations en rhodamine (●) et pour un mélange de rhodamine et de fluorescéine (●) : les deux courbes évoluent linéairement et se superposent, ce qui signifie que la fluorescéine n’émet quasiment pas dans le rouge. Nous pourrions donc lire la concentration rhodamine en utilisant les niveaux de rouge.

F repose entièrement sur la mesure de sa fluorescence, il est donc primordial de connaître l’effet de la rhodamine sur le spectre d’émission de la fluorescéine. Pour étudier les interactions entre les fluorescences des deux fluorophores, on procède à diverses calibrations :

- Calibration des niveaux de rouge : nous calibrons l’appareil photo utilisé avec plusieurs solutions de rhodamine à différentes concentrations. On isole la composante rouge et on obtient ainsi une première correspondance entre l’intensité du rouge des pixels sur les images et le niveau de concentration en rhodamine, cette courbe est linéaire, elle est représentée en rouge sur la figure 4.3b. Nous procédons à une deuxième calibration avec les mêmes solutions de rhodamine auxquelles nous ajoutons une solution de fluorescéine concentrée à $3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, ce qui correspond à la concentration maximale de F que nous utilisons dans les expériences. Nous isolons de nouveaux la composante rouge et nous obtenons la courbe verte tracée sur la figure 4.3b. Cette courbe est très proche de la courbe rouge ce qui signifie que la fluorescéine n’émet presque pas dans le rouge, le signal que nous récoltons est celui de la rhodamine. Cela signifie donc que pour mesurer les concentrations en rhodamine, il nous suffit de relever les niveaux de rouge des images.

- Calibration des niveaux de vert : de la même manière que dans le chapitre 2, nous calibrons l’appareil photo avec plusieurs solutions de fluorescéine à différentes concentrations. On isole la composante verte et on obtient ainsi une première correspondance entre l’intensité du vert des pixels sur les images et le niveau de concentration en fluorescéine, cette courbe est linéaire puis sature à l’approche du régime de Perrin : elle est représentée sur la figure 4.4a. Nous sélectionnons ensuite une première concentration en fluorescéine et, tout en gardant cette concentration fixe, on fait varier dans cette solution la concen-

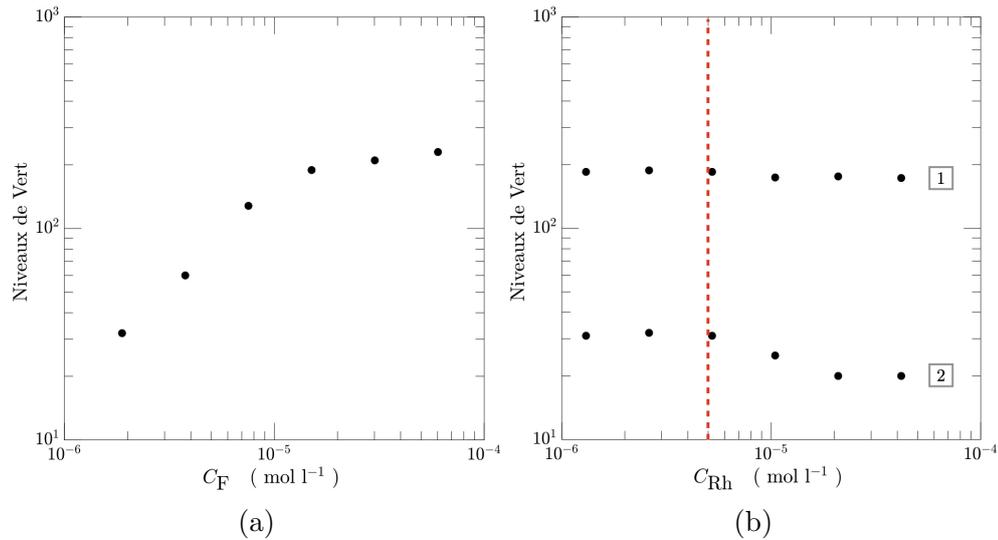


FIGURE 4.4 – a) Courbe de calibration des niveaux de gris (composante verte) pour différentes concentrations en fluorescéine. b) Courbe 1 : courbe de calibration des niveaux de gris (composante verte) pour différentes concentrations en rhodamine auxquelles on a ajouté de la fluorescéine concentrée à $3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Courbe 2 : courbe de calibration des niveaux de gris (composante verte) pour différentes concentrations en rhodamine auxquelles on a ajouté de la fluorescéine concentrée à $3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Les deux courbes présentent une décroissance à partir d'une concentration seuil de rhodamine : $C_{\text{Rh,crit}} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (ligne pointillée rouge). Avant cette concentration seuil, les niveaux de gris restent constants ce qui signifie que le niveau de vert des solutions de rhodamine ne varient pas.

tration en rhodamine. On relève les niveaux de gris correspondant au canal vert, puis on réitère cette procédure pour une concentration en fluorescéine plus faible. Les deux courbes obtenues sont sur la figure 4.4b. On remarque que pour les deux concentrations en fluorescéine gardées constantes, l'ajout de rhodamine n'influe pas sur l'intensité de vert récupérée jusqu'à une certaine concentration en rhodamine critique au-delà de laquelle l'intensité chute. Cette valeur critique est : $C_{\text{Rh,crit}} = 5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, au-dessus de cette valeur la solution de rhodamine absorbe la fluorescence de la fluorescéine. Pour avoir une lecture claire de la concentration en F en fonction de l'intensité de fluorescence, la concentration en rhodamine doit être inférieure à $C_{\text{Rh,crit}}$.

Pour mesurer la concentration en rhodamine dans les expériences, nous relevons donc la composante rouge des images obtenues, et pour mesurer la concentration en fluorescéine, nous relevons la composante verte des images.

Le traitement des images est similaire à ceux présentés dans les chapitres précédents : pour chaque photographie de goutte, on isole la composante verte et la composante rouge, chaque pixel est traduit en concentration en fluorescéine et rhodamine grâce aux courbes de calibrations élaborées. On sélectionne ensuite une portion de la goutte (correspondant au triangle rouge sur la figure 4.5a), on relève les concentrations pour chaque rayon, puis on moyenne sur tous les rayons de la portion sélectionnée. On obtient ainsi le profil de concentration de la goutte en fonction du rayon r pour la rhodamine et la fluorescéine (figure 4.5b). La composante radiale est systématiquement divisée par le rayon de la goutte

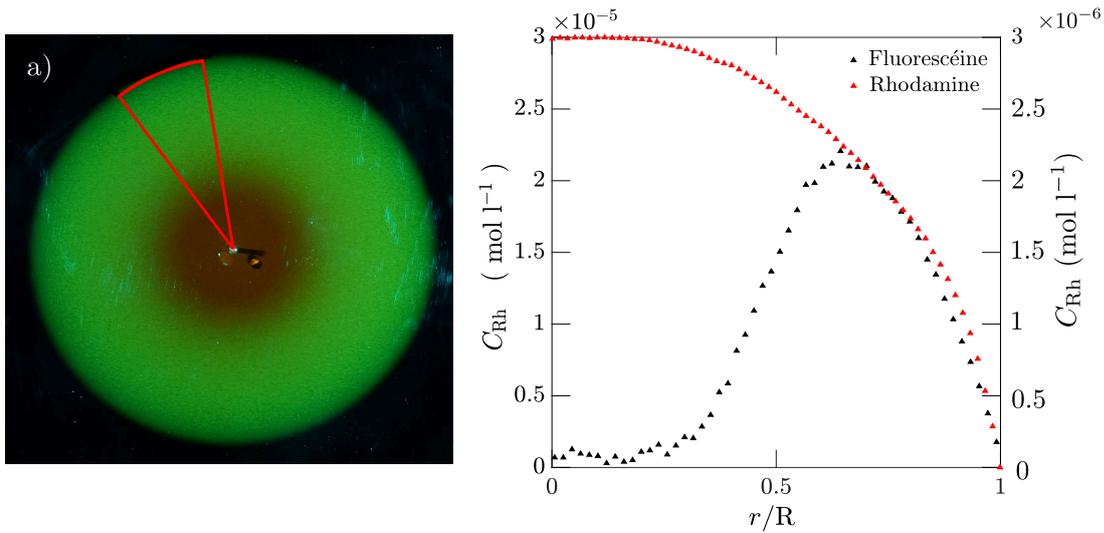


FIGURE 4.5 – a) Cliché d’une goutte réactive, le triangle rouge représente la zone sur laquelle on moyenne les concentrations radiales. $C_{A0} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $C_{B0} = 3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $C_{Rh0} = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. b) Profils radiaux de concentration en rhodamine et en fluorescéine correspondant à l’image (a).

R. C’est sur ces profils de concentration que l’on travaille ensuite pour extraire les valeurs qui nous intéressent.

Nous remarquons sur la figure 4.5b que les profils de concentration de la rhodamine et de fluorescéine sont différents : le profil de la goutte est renseignée par la concentration en rhodamine, tandis que les zones de réactions entre A et B sont renseignées par la concentration en fluorescéine. Cette première observation nous informe également que la production de F est influencée par le profil de la goutte à l’intérieur de la cellule, qu’il nous faut donc caractériser.

4.1.2 Profil à l’intérieur de la cellule

L’injection d’un fluide dans un autre dans le cas d’une géométrie confinée, comme c’est le cas dans notre expérience, crée un profil non trivial. La connaissance de ce profil de goutte est indispensable à la compréhension des profils de concentration de F : ce paragraphe en fait la description théorique et expérimentale. Nous mettons temporairement de côté la réaction et utilisons dans ce paragraphe seulement des fluides passifs : une solution de fluorescéine et une solution de liquide de travail (Ucon en solution aqueuse). Cependant, nous supposons par la suite que la vitesse d’injection u n’est pas modifiée par la réaction.

Nous nous plaçons en régime stationnaire dans un système de coordonnées cylindriques (r, θ, z) , avec invariance par rapport à l’axe \vec{e}_z . Le fluide est considéré comme incompressible. L’écoulement à l’intérieur de la cellule est laminaire, donc u , la vitesse du fluide, dépend de z . Dans notre configuration, u dépend également de r : l’injection se fait à débit constant en géométrie radiale, ce qui induit une décroissance en $1/r$ de la vitesse. Nous avons donc $\vec{u} = u(r, z)\vec{e}_r$. La pression, p , ne dépend que de r , ce qui nous permet

d'écrire l'équation Stokes en coordonnées radiales :

$$0 = -\frac{dp}{dr} + \eta \frac{d^2 u(r, z)}{dz^2}, \quad (4.1)$$

avec η la viscosité du fluide. En intégrant, l'équation 4.1, et en appliquant les conditions de symétrie ($u(r, z) = u(r, -z)$) et d'adhérence aux parois adéquates ($u(r, \pm H/2) = 0$), on obtient le profil de vitesse suivant :

$$u(r, z) = \frac{H^2}{8\eta} \frac{dp}{dr} \left(\left(\frac{z}{H/2} \right)^2 - 1 \right). \quad (4.2)$$

Considérons le débit d'injection imposé suivant : $q = 2\pi r \int_{-H/2}^{H/2} u(r, z) dz$. En remplaçant $u(r, z)$ par son expression 4.2 avant de procéder à l'intégration, on obtient :

$$\frac{q}{2\pi r} = \left(\frac{H^2}{8\eta} \frac{dp}{dr} \right) \left(\frac{-2H}{3} \right), \quad (4.3)$$

ce qui nous permet d'écrire $u(r, z)$ sous la forme suivante :

$$u(r, z) = \frac{3q}{4\pi Hr} \left(1 - \left(\frac{z}{H/2} \right)^2 \right). \quad (4.4)$$

L'équation 4.4 montre que la vitesse du fluide à l'intérieur de la cellule décroît comme $1/r$, conséquence de la géométrie radiale choisie. Cette équation nous permet également de calculer la trajectoire radiale $\dot{r}(z, t) = u(r, z)$, et donc de déterminer r en fonction de z et de t (cf. équation 4.5). En inversant l'équation 4.5 puis en l'intégrant, nous obtenons l'expression de z :

$$r(z, t) = \left(\frac{3qt}{2\pi H} \right)^{1/2} \sqrt{1 - \left(\frac{z}{H/2} \right)^2} \quad (4.5)$$

$$\frac{z(r, t)}{H/2} = \sqrt{1 - \frac{2\pi Hr^2}{3qt}} \quad (4.6)$$

En sachant que nous avons : $z(r, t) = H/2 - h(r, t)$ et que :

$$C_F = \left(\frac{H}{2} - h(r, t) \right) C_{F_{inj}}, \quad (4.7)$$

avec $C_{F_{inj}}$ est la concentration initiale injectée de F. Traduit en concentration en fluorescéine intégrée sur H, l'expression 4.6 devient :

$$\frac{C_F}{C_{F_{inj}}} = \sqrt{1 - \frac{2\pi Hr^2}{3qt}} \quad (4.8)$$

Pour obtenir un profil expérimental de goutte à comparer au profil obtenu avec l'équation 4.8, nous injectons le fluide de travail (Ucon en solution aqueuse) à l'intérieur de la

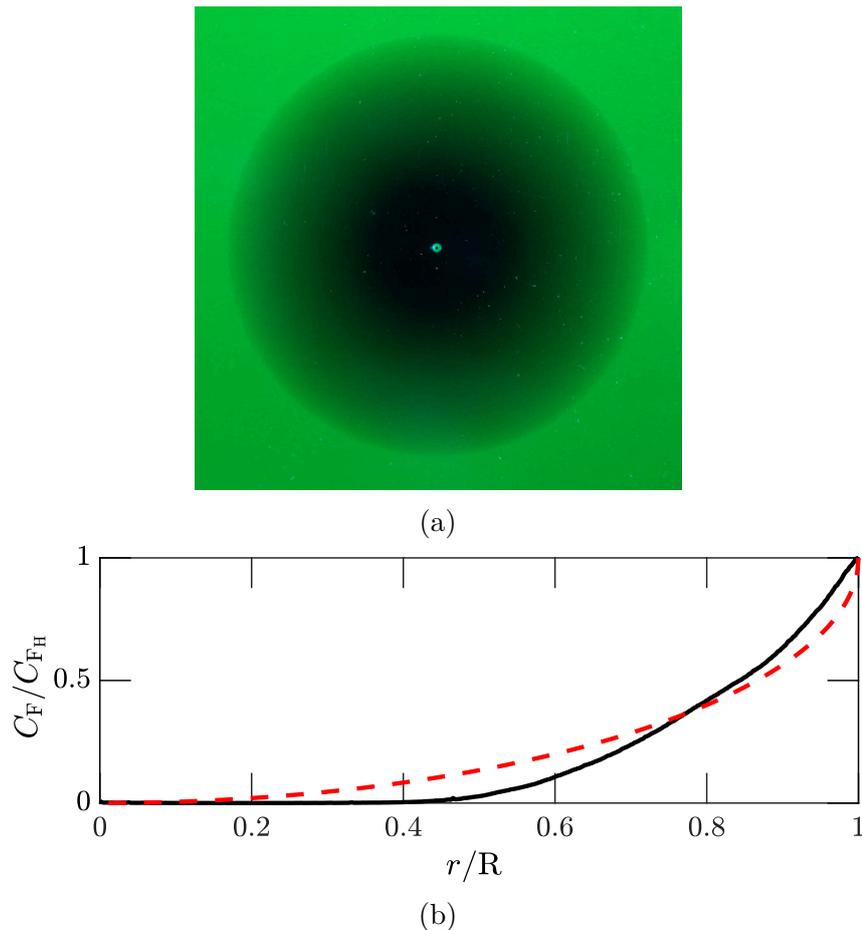


FIGURE 4.6 – a) Photographie d’une goutte de liquide de travail injectée dans la cellule remplie de fluorescéine. b) Profil expérimental de concentration en F obtenu à partir de la photographie (a) (—), ainsi qu’un profil de Poiseuille radial déterminé à partir de l’équation 4.8 (---)

cellule remplie de fluorescéine. Ce dispositif nous permet d’avoir un bon contraste, y compris au centre de la goutte. Nous traçons ensuite le profil de concentration en F, que nous confrontons avec un profil de Poiseuille. La figure 4.6a représente une photographie de la goutte de liquide de travail injectée dans la fluorescéine, de façon qualitative, nous pouvons constater que la goutte présente des hétérogénéités de concentrations : ses extrémités sont plus riches en fluorescéine (donc moins riche en liquide injecté), tandis que son centre semble exempt de fluorescéine. Cette observation suggère que le fluide injecté dans la cellule chasse celui qui y est déjà présent, dans une zone proche de $r/R \rightarrow 0$. Ces descriptions qualitatives sont confirmées par la figure 4.6b où le profil radial de la goutte est tracé et confronté à un profil de Poiseuille radial, les deux profils ne se superposent pas, ce qui signifie que le profil de la goutte à l’intérieur de la cellule n’est pas un profil de Poiseuille. En outre, le profil de F révèle que sa concentration est nulle dans une zone proche du centre de la goutte où le fluide injecté semble avoir lavé la fluorescéine présente auparavant.

L’explication de la différence entre le profil expérimental et le profil théorique 4.8, est que ce dernier ne tient compte que de l’advection due à l’injection d’un fluide dans un

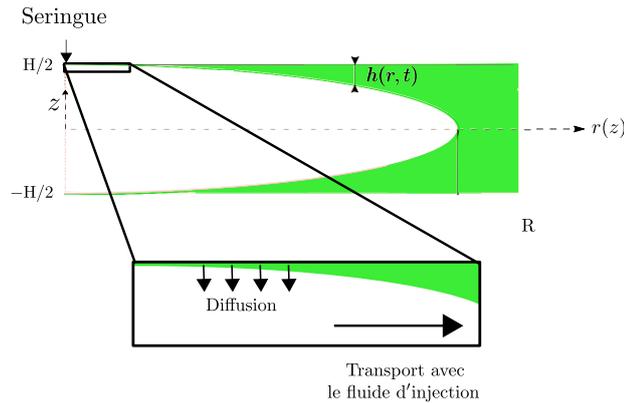


FIGURE 4.7 – Vue agrandie de la zone proche de l'injection et mise en évidence du processus de diffusion de Taylor.

autre, et néglige tout effet diffusif. Or, nous ne pouvons négliger la diffusion transverse dans ce problème, nous devons prendre en compte la diffusion dite de Taylor.

En effet, en 1910, Albert Griffiths a observé expérimentalement ce phénomène de lavage dans de fins tubes capillaires où il montre l'influence du taux d'injection sur la diffusion radiale (la diffusion radiale dans une géométrie cylindrique correspond à la diffusion transverse dans notre géométrie) [96]. L'explication théorique de ce phénomène est proposée par G.I. Taylor [97]. Lorsque la vitesse d'injection est élevée, la diffusion transverse peut être négligée, le profil du fluide est similaire à un profil de Poiseuille classique. Cependant, à faible vitesse d'injection, la diffusion transverse ne peut être négligée et se produit pendant l'injection elle-même. Considérons le cas de l'injection du liquide de travail dans la cellule remplie de F, lorsque l'injection commence, l'épaisseur de la couche de F s'amincit au voisinage du point d'injection jusqu'à devenir très fine. À faible vitesse, la diffusion dans l'épaisseur est suffisamment efficace pour que toute cette couche diffuse dans le liquide de travail et soit ensuite transportée par celui-ci jusqu'aux bords de la goutte (cf. figure 4.7). Par conséquent, la zone autour du centre de la goutte est exempte de colorant.

Pour caractériser cette zone de lavage (ainsi nommée car elle semble avoir été entièrement lavée de fluorescéine), il est donc nécessaire de comprendre le lien entre la vitesse d'injection et l'extension radiale de cette zone. On note le rayon de cette zone r^* . Nous utilisons la même configuration expérimentale que précédemment : une cellule remplie de F dans laquelle nous injectons le fluide de travail. Le volume final de goutte est maintenu constant, nous faisons donc varier le débit d'injection et le temps d'injection de façon corrélée :

$$\Omega = qt_{inj},$$

Ω étant le volume de goutte, q le débit et t_{inj} le temps d'injection. Ce qui signifie que lorsque le débit est augmenté, le temps d'injection est réduit, et inversement.

Il apparaît sur les profils de concentration de la figure 4.8 que la taille du rayon de lavage est dépendant du temps d'injection. Plus le débit d'injection est faible, et plus r^* est élevé, dans ce cas, la diffusion de Taylor est très efficace et la quantité totale de F présente dans la fine couche proche du centre de la goutte, a diffusé dans le fluide de travail avant d'être transportée avec lui. Il s'agit donc de quantifier ce phénomène pour

connaître le profil exacte de la goutte à l'intérieur de la cellule, en fonction du temps d'injection.

Considérons $h(r, t)$, la grandeur reportée sur le schéma 4.7 qui représente la distance entre la plaque supérieure de la cellule et première interface goutte-fluide environnant (ou, par symétrie, la distance entre la plaque inférieure de la cellule et la première interface goutte-fluide environnant). On peut écrire $h(r, t)$ de la manière suivante :

$$h(r, t) = \frac{H}{2} - z(r, t) \quad (4.9)$$

$$h(r, t) = \frac{\pi H^2}{6} \frac{r^2}{qt} \quad (4.10)$$

Afin que la diffusion de Taylor ait lieu, le temps d'injection doit être égal à $h^2(r^*)/D_F$ le temps que met la fine couche h de F à diffuser dans le liquide injecté.

$$t_{\text{inj}} = \frac{h^2(r^*)}{D_F} \quad (4.11)$$

En utilisant l'équation 4.10, on obtient l'expression de r^* en fonction du temps d'injection :

$$\frac{r^*}{H} = \alpha \left(\frac{D_F \Omega^2 t_{\text{inj}}}{H^8} \right)^{1/4} \quad (4.12)$$

avec Ω , le volume injecté qui reste constant d'une expérience à l'autre, et α un préfacteur que l'on détermine expérimentalement. L'expression 4.12 montre que le rayon de lavage augmente comme le temps d'injection à la puissance 1/4.

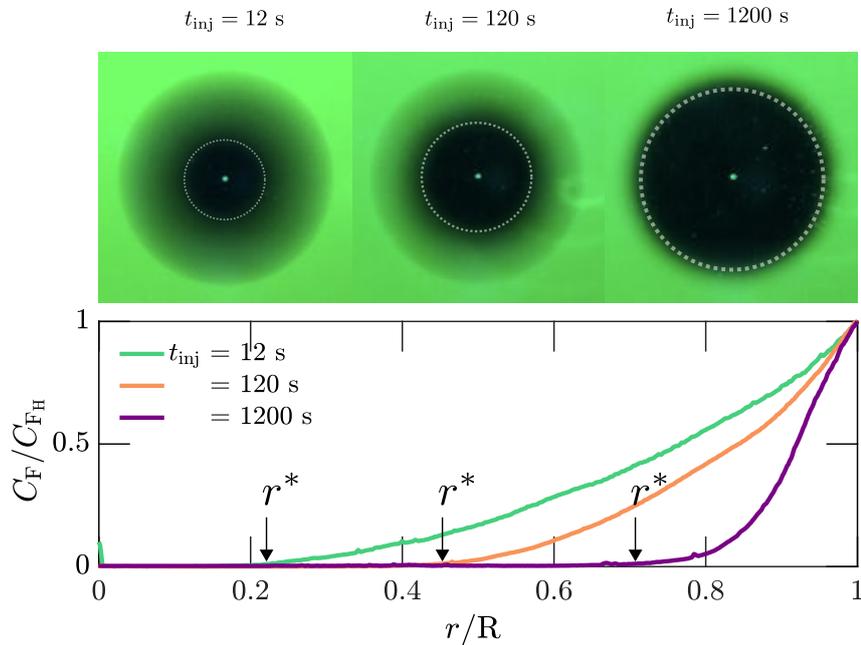


FIGURE 4.8 – Trois expériences menées à trois durées d'injection différentes tout en gardant le volume final de goutte constant. Les trois photographies de goutte correspondent aux trois profils de concentration de F. Le cercle en pointillé blanc délimite la zone vide de colorant que l'on appelle rayon de lavage r^* . C_H correspond à la concentration en F lorsque la cellule est remplie de F sur toute sa hauteur.

Nous reportons sur la figure 4.9 les rayons de lavage correspondant aux expériences de la figure 4.8 et nous vérifions que le rayon de la zone de lavage r^* augmente avec le temps d'injection à la puissance 1/4. Ces résultats ainsi que la valeur de α trouvée, confirment l'expression analytique 4.12. Le profil de la goutte à l'intérieur de la cellule ne peut être déterminé sans prendre en compte les conditions d'injection.

Finalement, avant même de s'intéresser au problème de réaction-diffusion, nous nous trouvons devant un problème de mélange ni purement advectif, ni purement diffusif, mais où les deux phénomènes agissent simultanément. Le fluide injecté est dispersé exactement comme s'il diffusait par un procédé obéissant aux mêmes lois que la diffusion moléculaire mais avec un coefficient de diffusion effectif D_{eff} différent de D_F [97] :

$$D_{\text{eff}} \sim \frac{u^2 h^2}{D_F} \quad (4.13)$$

$$D_{\text{eff}} \sim D_F Pe^2 \quad (4.14)$$

où on retrouve le nombre de Péclet du phénomène construit sur la taille de la couche fluide h située entre la paroi de la cellule et la première interface de la goutte :

$$Pe = \frac{\bar{u}h}{D_F}. \quad (4.15)$$

Nous constatons que la diffusion de Taylor est renforcée lorsque le nombre de Péclet augmente, ce qui signifie alors que la diffusion ne peut pas être négligée. Finalement, Taylor obtient une équation de diffusion avec ce nouveau coefficient effectif D_{eff} :

$$\frac{\partial C_F}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left(\frac{\partial^2 C_F}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_F}{\partial r} \right) \quad (4.16)$$

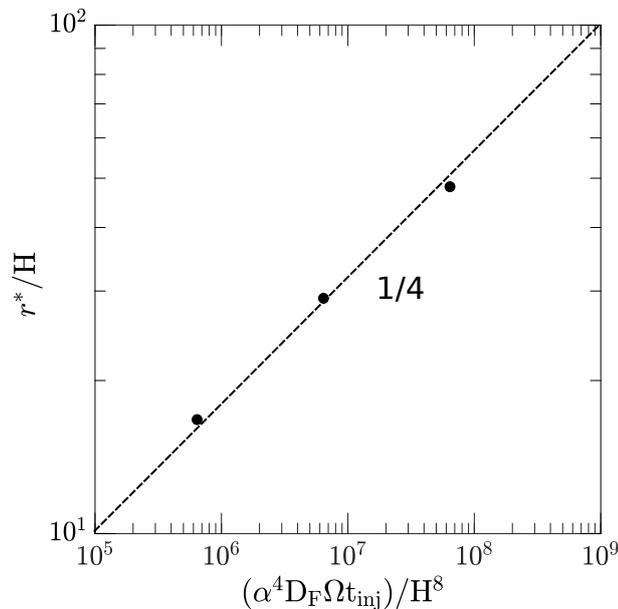


FIGURE 4.9 – Vérification expérimentale de l'expression 4.12, les trois points correspondent aux trois rayons de lavage des expériences de la figure 4.8. La valeur de α trouvée est 1.38.

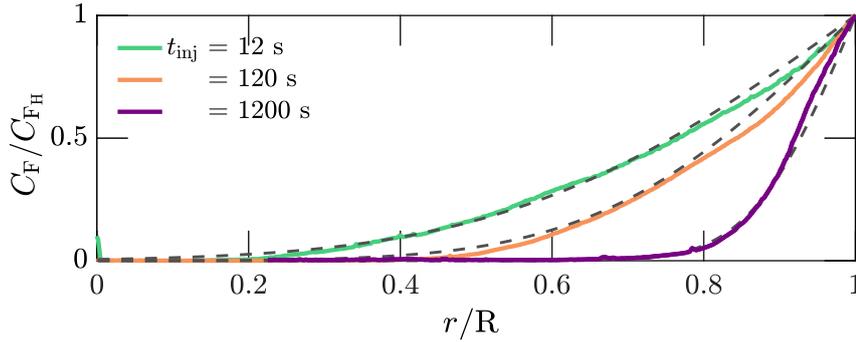


FIGURE 4.10 – Profils de concentration correspondant aux trois expériences de la figure 4.8, les lignes pointillées noires correspondent à l’expression 4.17 dans laquelle on utilise les valeurs expérimentales des r^* pour chaque expérience.

À partir de l’équation 4.16, nous trouvons une expression pour C_{inj} [97] :

$$\frac{C_F}{C_{F0}} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{\bar{r} - 1}{\beta(1 - \bar{r}^*)} \right) + 1 \right], \quad (4.17)$$

où $\bar{r} = r/R$ et $\bar{r}^* = r^*/R$.

$$\operatorname{erf}(z) = \int_0^z e^{-z^2} dz \quad (4.18)$$

L’expression à l’intérieur de la fonction erreur est divisée par $(1 - r^*)$ de sorte que la concentration en F soit nulle lorsque $r < r^*$. La constante β , que nous déterminons expérimentalement, contient le coefficient de diffusion effectif D_{eff} . Nous constatons sur la figure 4.17 que les profils expérimentaux sont bien ajustés par les profils de l’expression 4.17, la valeur de β trouvé est égale à 0.7.

Le profil de la goutte à l’intérieur de la cellule est donc entièrement caractérisé. Par la suite, nous gardons constant pour toutes les expériences le volume de la goutte et le débit d’injection, afin de se retrouver avec les même profils. Dans le cas réactif, le profil de goutte sera définie à partir de la concentration en rhodamine. Désormais les concentrations sont systématiquement divisées soit par la concentration initiale C_0 , soit par la concentration après diffusion dans l’épaisseur de la cellule $C_H = (C_0(H/2 - h))/(H/2)$.

4.2 Régimes cinétiques

Pour étudier la réaction-diffusion en milieu confiné, nous n’intervenons que sur un seul paramètre, le temps de réaction τ , que nous faisons varier en modifiant le concentration initiale en B. Tous les autres paramètres sont gardés constants, leur valeur est reportée dans la table 4.1.

4.2.1 Observations

Le principe de chaque expérience consiste à injecter A+Rh dans la cellule remplie de B jusqu’à atteindre une goutte de rayon R, on arrête alors le pousse seringue, puis on ôte l’aiguille de la cellule. Nous observons ce qu’il se passe après l’arrêt de l’injection.

TABLE 4.1 – Valeurs des paramètres gardés constants.

Paramètre	Valeur	Unités
C_{A0}	3×10^{-5}	$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
C_{Rh0}	1×10^{-6}	$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
pH	12	
T	23	$^{\circ}\text{C}$
ν	7×10^{-3}	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
H	0.75	mm
R	40	mm

La série d'images 4.11 montre ce que l'on observe au cours d'une expérience de goutte réactive. À $t = 0$, correspondant à l'arrêt de l'injection, la goutte ne fluoresce pas dans le vert, les réactifs n'ont pas encore réagi et le produit F n'est pas encore formé. La goutte apparaît rouge, couleur de la fluorescence de la rhodamine qui peut ainsi nous renseigner sur le profil initial de la goutte. Si on attend quelques dizaines de seconde, on commence à voir apparaître de la fluorescence verte, preuve que la réaction a lieu. Au cours du temps, la fluorescence est de plus en plus importante mais elle n'apparaît pas de façon homogène dans la goutte. La zone au centre de la goutte reste sans fluorescence verte, il n'y a pas de réaction dans cette zone qui se trouve être la surface de lavage décrite précédemment : la solution de B a diffusé dans la solution injectée puis a été transportée avec celle-ci. En l'absence de B, la fluorescine A ne réagit pas et reste sous sa forme transparente. Nous observons également qu'au delà de cette zone sans réaction, la fluorescence de F

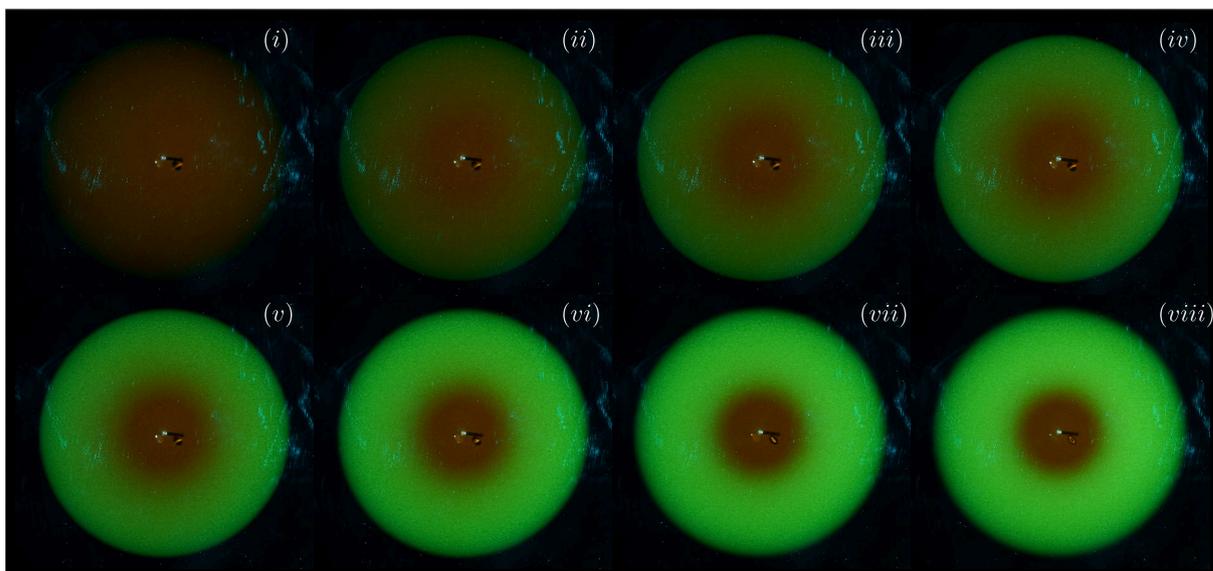


FIGURE 4.11 – Photographies d'une même expérience de goutte réactive prises à différents temps après l'injection : (i) = 0 s , (ii) = 1 min, (iii) = 2 min, (iv) = 3 min, (v) = 5 min, (vi) = 10 min, (vii) = 20 min, (viii) = 30 min. $C_{B0} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Le rayon de la goutte vaut $R = 4 \text{ cm}$.

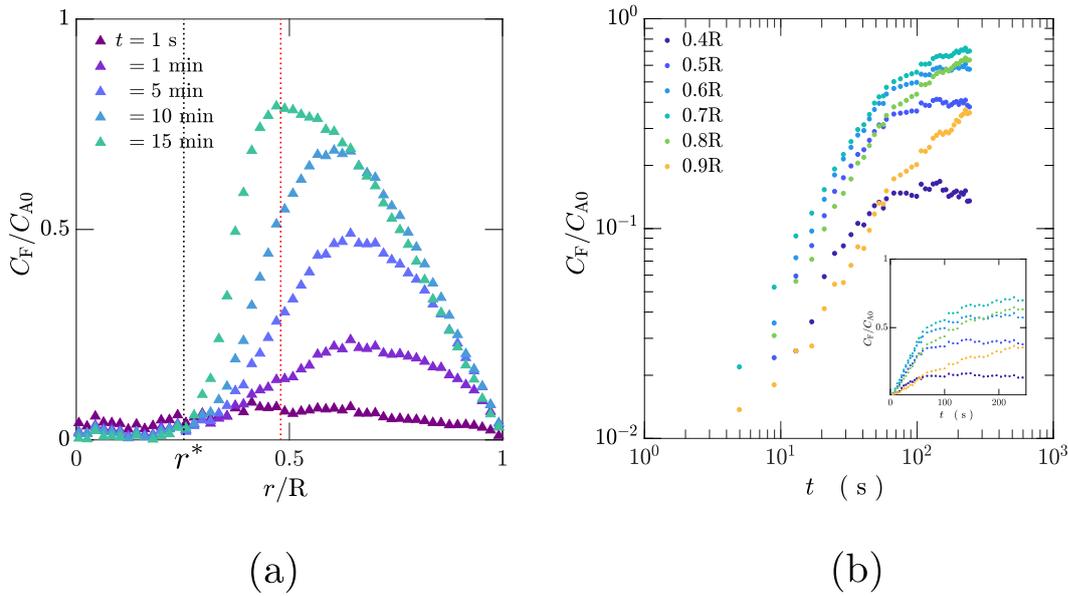


FIGURE 4.12 – a) Profils de concentration de F tracés en fonction du rayon de la goutte à différents temps. La ligne pointillée noire indique le rayon de la zone de lavage r^* , la ligne pointillée rouge indique le rayon sélectionné par la suite pour étudier l'évolution de F en fonction du temps. b) Évolution de concentration de F tracés en fonction du temps pour différents rayons. L'expérience est la même que pour (a). L'insert représente les mêmes courbes C_F en fonction de t en linéaire.

n'apparaît pas uniformément.

Cette observation est confirmée par les profils de concentration de F tracés sur la figure 4.12a. Sur ces profils on retrouve la zone de lavage pour $r < r^*$ où la concentration en F reste nulle. Pour $r > r^*$, il y a réaction puisqu'il y a augmentation de C_F , mais cette augmentation ne s'opère pas de la même manière dans toute la goutte. Lorsqu'on se situe proche de r^* , très peu de produit est créé. Cette quantité de produit formé augmente jusqu'à atteindre un maximum, correspondant à un rayon que l'on nomme r_m . Au-delà de ce rayon, la quantité de produit formé diminue de façon monotone jusqu'à R . On trouve l'explication de cette hétérogénéité dans la description du profil de goutte résultant de l'injection initiale. Lorsque $r < r_m$, $C_B < C_A$, le réactif B est présent dans une couche très mince et est très rapidement consommé, provoquant ainsi l'arrêt de la réaction. Lorsque $r > r_m$, $C_B > C_A$, c'est alors A qui est le réactif limitant et qui détermine la quantité finale du produit créé. Le profil de la goutte étudié précédemment, se retrouve dans la lecture des changements de concentrations. Une seule et même expérience permet d'étudier le cas où le réactif limitant est A ou B. La figure 4.12b illustre cette observation à travers les courbes de concentration de F en fonction du temps pour différents rayons. Les quantités de produit formé les moins importantes se situent aux extrémités de la goutte et proches de r^* , aux endroits où un des deux réactifs est très vite consommé.

Nous nous concentrons désormais sur l'évolution de la concentration F lorsque le temps de réaction τ varie. La figure 4.13 montre les résultats obtenus pour six expériences menées à six concentrations en B différentes et donc à six τ différents. Pour chaque courbe nous avons d'abord tracé les profils de concentration de F, puis nous avons sélectionné un

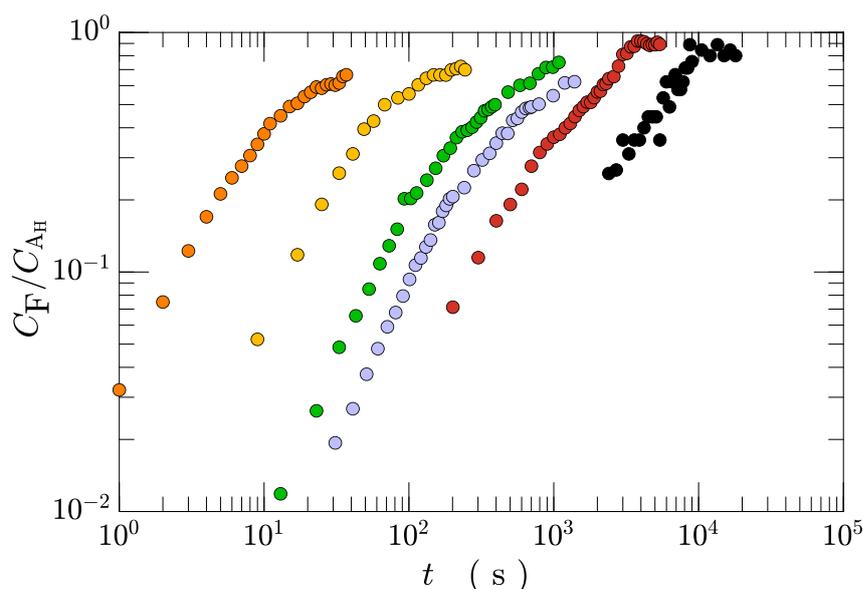


FIGURE 4.13 – Évolution de la concentration en F en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en B. $C_{B0} = 3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●), $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●), $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●), $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●), $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●), $3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (●).

rayon de la goutte, le même pour toutes les expériences, ce rayon est représenté par la ligne pointillée rouge sur la figure 4.12a ($r/R = 0.5$).

La première chose à noter est que la concentration en B possède une influence sur la formation initiale du produit F : il apparaît sur la figure 4.13, que plus C_B est faible, et plus la formation du produit F sera tardif. Pour une concentration en B de l'ordre de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, l'apparition de la fluorescence débute instantanément, tandis que pour une concentration en B de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, il faut attendre plusieurs dizaines de minutes avant de voir apparaître la fluorescence. Faire varier B, c'est faire varier le temps de réaction τ .

De manière qualitative, nous pouvons noter que les courbes correspondant aux quatre concentrations de B les plus élevées ont un comportement similaire. La concentration en F y augmente en deux phases, avec un ralentissement de la production dans la deuxième phase. Lorsque l'expérience est arrêtée, aucun plateau n'est atteint, cela signifie que la réaction n'est pas totale et que A n'a pas été entièrement consommé et transformé en F. En revanche, la courbe correspondant à la concentration en B la plus faible montre une augmentation monotone de la concentration en F avant d'atteindre un plateau. À la fin de l'expérience, A est entièrement transformé en F, la réaction est totale et complète. Enfin, la courbe correspondant à la concentration $C_B = 3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, est un peu plus complexe. La concentration en produit augmente de la même manière que les quatre premières courbes évoquées, cependant, une troisième phase apparaît correspondant à une accélération de la production de F par rapport à la deuxième phase, avant d'atteindre un plateau. La réaction est également terminée dans ce cas.

Pour rationaliser ces observations, il est nécessaire de s'intéresser aux différents régimes cinétiques que nous atteignons dans la cellule de Hele-Shaw.

4.2.2 Du régime chimique...

Rappelons brièvement, les grandeurs caractéristiques d'un front de réaction-diffusion que nous avons exposées plus en détail dans le chapitre 3.

Les fronts de réaction-diffusion possèdent deux échelles de temps caractéristique : un temps chimique, $t_{\text{Chim}} = \tau$ et un temps de diffusion t_{Diff} . Dans le problème qui nous intéresse, deux temps de diffusion peuvent être définis : un temps de diffusion propre au front de réaction lui-même $t_{\text{Diff},l} = \delta^2/D$, avec $\delta = \sqrt{Dt}$, que nous appellerons temps de diffusion local, et un temps de diffusion à l'échelle de la cellule $t_{\text{Diff},g} = H^2/D$, que nous nommerons temps de diffusion global. Associés à ces temps caractéristiques, nous définissons deux nombres de Damkhöler : un nombre de Damkhöler local $Da_l = (\delta^2/D)/\tau$ et un nombre de Damkhöler global $Da_g = (H^2/D)/\tau$.

La condition initiale des schémas théoriques explicatifs pour les différents régimes est représentée sur la figure 4.14a. Il s'agit de la mise en contact à travers un front plan 1D des réactifs A et B.

Commençons par nous focaliser sur la courbe de la figure 4.13 correspondant à la concentration en B la moins élevée. Cela signifie que c'est également la courbe représentant la réaction la plus lente, le temps chimique correspondant à cette concentration en B est $\tau \simeq 2 \times 10^3$ s. Si on calcule le temps de diffusion global, construit sur l'épaisseur H de la cellule, on obtient $t_{\text{Diff},g} = 1700$ s. Nous avons donc dans ce cas-là $\tau > t_{\text{Diff},g}$ et donc $Da_g < 1$. La chimie est limitante. Les réactifs A et B ont complètement diffusé à travers l'épaisseur de la cellule avant qu'il y ait réaction. Dans ce cas, il n'y a pas de front, puisque lorsque la réaction débute, les réactifs forment une solution homogène et le produit F apparaît dans toute la cellule et non pas de manière localisée comme illustré sur la figure 4.14b.

Ce régime est nommé régime chimique car la production de F est entièrement contrôlée par la réaction. Nous nous situons dans la même situation évoquée dans le chapitre 2,

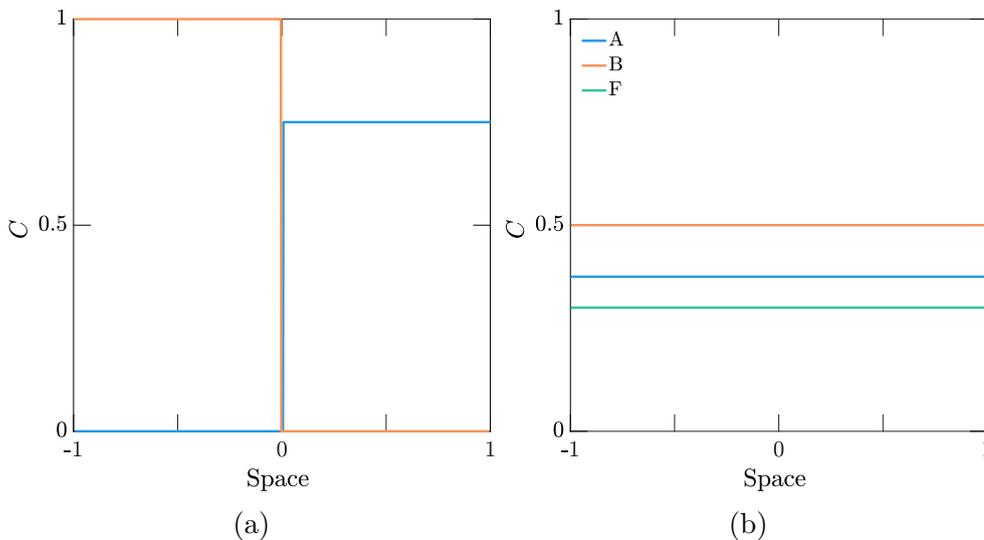


FIGURE 4.14 – a) Condition initiale d'un front de réaction-diffusion théorique 1D entre les réactifs A (—) et B (—). b) Illustration théorique du régime chimique dans le cas d'un front de réaction-diffusion 1D entre les réactifs A (—) et B (—) formant un produit F (—).

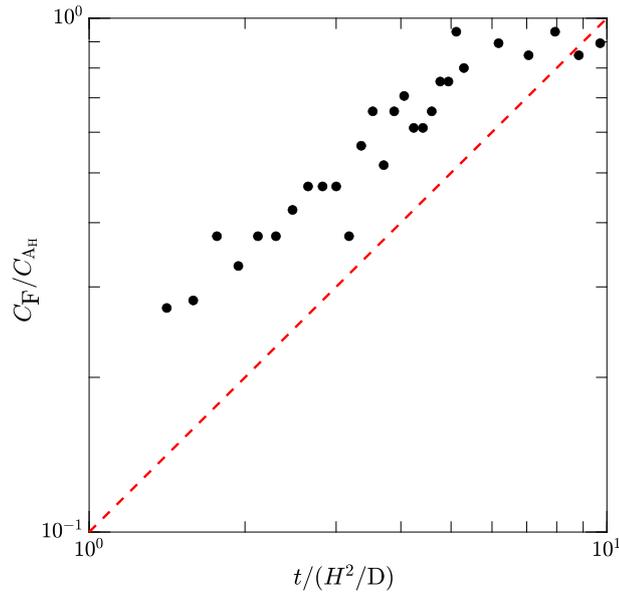


FIGURE 4.15 – Évolution de la concentration du produit en F au cours du temps dans le cas du régime chimique ($Da_g < 1$). Le temps est divisé par le temps de diffusion global H^2/D . La ligne pointillée souligne la pente 1 de la courbe.

lorsqu'il s'agissait d'étudier la cinétique de réaction en injectant A dans une cuve remplie de B, en homogénéisant la solution avec un agitateur magnétique. Dans les deux cas, la réaction a lieu après qu'il y ait eu homogénéisation des solutions réactives. On connaît donc l'expression de C_F :

$$C_F = C_{A0} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right), \quad (4.19)$$

nous avons donc :

$$C_F \underset{t \rightarrow 0}{\sim} \frac{t}{\tau}. \quad (4.20)$$

La figure 4.15 représente la courbe correspondant à la plus faible concentration en B. La concentration F augmente linéairement avec le temps, son évolution est entièrement régie par la chimie, les réactifs ont diffusé à travers l'épaisseur H de la cellule. Le temps est divisé par le temps de diffusion global $t_{\text{Diff,g}} = H^2/D$ afin de mettre évidence la chronologie de l'expérience : la fluorescence n'apparaît qu'après homogénéisation des réactifs à travers l'épaisseur de la cellule, donc après $t > t_{\text{Diff,g}}$.

4.2.3 ... au régime diffusionnel

Lorsque l'évolution de F n'est pas pilotée par la chimie, elle peut être pilotée par la diffusion. Dans ce régime nommé régime diffusionnel, la réaction a lieu dans une mince épaisseur δ , et la production totale de F est déterminée par les flux d'alimentation de cette zone par diffusion. La réaction est comparativement rapide et le phénomène est entièrement dominé par la diffusion des réactifs les uns dans les autres. Dans ce régime, $\tau < t_{\text{Diff,l}}$. Il est très éloigné en temps du régime chimique puisque les réactifs n'ont pas eu

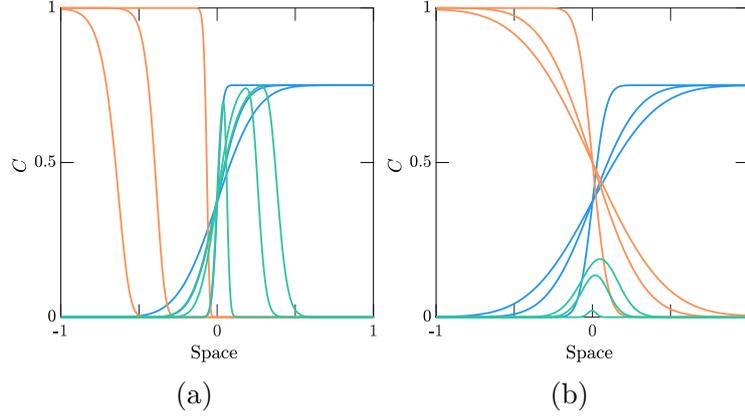


FIGURE 4.16 – Illustration théorique du régime diffusionnel (a) et diffusio-chimique (b), dans le cas d'un front de réaction-diffusion 1D entre les réactifs A (—) et B (—) formant un produit F (—).

le temps de diffuser à travers l'épaisseur de la cellule ($\tau \ll t_{\text{Diff},1}$). La figure, 4.16a illustre ce régime : les réactifs A et B sont directement consommés lorsqu'ils entrent en contact, et le produit F atteint très vite de fortes concentrations .

Du chapitre 2, nous connaissons les lois asymptotiques suivantes :

$$C_* \sim C_{B0} D a_1^{-1/3} \equiv C_A D a_1^{-1/3} \quad (4.21)$$

$$\delta_* \sim \delta D a_1^{-1/3}, \quad (4.22)$$

les notations sont les mêmes que dans le chapitre 3 : C_* est la concentration des réactifs dans la zone de diffusion, δ_* la largeur de la zone de réaction, et δ la largeur de la zone de déplétion, ainsi que le taux de réaction ω :

$$\omega = k C_*^2. \quad (4.23)$$

La variation de la quantité de F produite peut donc être déterminée comme suit :

$$\frac{dn_F}{dt} = \omega \delta_* \quad (4.24)$$

$$= k C_*^2 \delta_* \quad (4.25)$$

$$= k C_B^2 \delta D a_1^{-1} \quad (4.26)$$

$$= D \frac{C_B}{\delta}, \quad (4.27)$$

or $\delta \sim \sqrt{Dt}$, nous pouvons donc écrire :

$$\frac{dn_F}{dt} = D \frac{C_B}{\sqrt{Dt}} \quad (4.28)$$

$$n_F = C_B \sqrt{Dt} \quad (4.29)$$

$$n_F = \frac{h(r)}{H} C_B \sqrt{Dt} \quad (4.30)$$

Dans le régime diffusif, la concentration en F évolue donc comme \sqrt{Dt} puisqu'il faut attendre que la diffusion amène au contact les réactifs pour qu'il y ait réaction, C_F est indépendant de τ , la diffusion seule pilote le phénomène.

Cependant, à temps très court, la diffusion des réactifs est très efficace, et est du même ordre que la diffusion des réactifs. Dans ce régime, la diffusion des réactifs et la réaction sont concomitantes comme illustré sur la figure 4.16b où l'on peut voir que les réactifs A et B ont le temps de diffuser avant d'être consommés entièrement par la réaction, le produit F est créé en même temps que les réactifs diffusent. Ce régime diffusio-chimique correspond à un nombre de Damköhler $Da_1 \sim 1$, lorsque τ est du même ordre de grandeur que $t_{\text{diff},1}$.

Pour calculer $n_F(t)$ dans le régime diffusio-chimique, considérons $\delta V(t')$ le volume de A et B mis en contact au temps t' et $\delta n_F(t-t')$ la quantité de F produite dans ce volume pendant $t-t'$. Nous pouvons écrire :

$$\delta n_F = C_F \delta V \quad (4.31)$$

et

$$\delta V(t) = q(t) \delta t. \quad (4.32)$$

Le débit $q(t)$ possède ici un statut d'origine diffusif : c'est le débit d'alimentation de la zone de réaction. Ce débit, qui est en fait un flux de réactifs, a pour expression 4.33.

$$q(t) = \frac{d}{dt} \sqrt{Dt} = \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (4.33)$$

On exprime la concentration en F comme $C_F = C_{A0} X(t)$, avec $X(t) = t/(\tau + t)$, alors l'équation 4.31 devient :

$$\delta n_F(t-t') = C_{A0} X(t-t') \delta V(t') \quad (4.34)$$

$$= C_{A0} \frac{t-t'}{\tau+t-t'} \sqrt{\frac{D}{t'}} \delta t'. \quad (4.35)$$

La quantité δn_F représente le nombre de molécules de fluorescéine qui résulte de l'adjonction, à l'intérieur du milieu, d'un volume δV de réactifs, avec $\delta V = \sqrt{D_F/t} dt'$, qui a séjourné dans le milieu pendant une durée $t-t'$ et qui a donc été formé via la cinétique donnée par $X(t)$. L'expression $t-t'$ représente donc le temps de résidence, $X(t-t')$ la quantité formée de C_F , et δV le volume injecté.

La quantité de matière de F s'écrit donc comme l'intégrale 4.37, pour finalement, après changement de variable et intégration, obtenir l'expression 4.39 de $n_F(t)$.

$$n_F(t) = C_{A0} \int_0^t \frac{t-t'}{\tau+t-t'} \sqrt{\frac{D}{t'}} dt' \quad (4.36)$$

$$n_F(t) \underset{t \ll \tau}{\approx} C_{A0} \int_0^t \frac{t-t'}{\tau} \sqrt{\frac{D}{t'}} dt' \quad (4.37)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_F(t) \sim C_{A0} \sqrt{D\tau} \int_0^u \left(\frac{t}{\sqrt{u'}} - \sqrt{u'} du' \right) \\ u = \frac{t}{\tau} \end{array} \right. \quad (4.38)$$

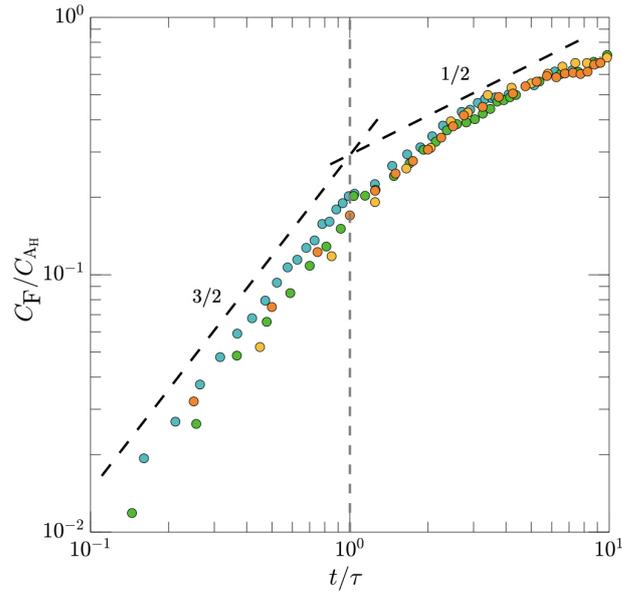


FIGURE 4.17 – Évolution de la concentration de F au cours du temps dans le cas des régimes diffusionnel et diffusio-chimique. Le temps est divisé par le temps de réaction τ . La ligne pointillée souligne la transition entre les deux régimes qui s’opère à $t/\tau = 1$.

$$n_F(t) \sim C_{A0} \sqrt{Dt} \frac{t}{\tau}. \quad (4.39)$$

Dans le régime diffusio-chimique, la concentration du produit formé évolue comme $t^{3/2}$.

Cette loi en $3/2$ dégagée de l’équation 4.39, est expliquée de la manière suivante : $C_{A0}\sqrt{Dt}$ représente la production chimique dans un volume bien mélangé et \sqrt{Dt} l’augmentation de ce volume par diffusion. Finalement, la puissance $3/2$ est le produit de la puissance $1/2$ propre au régime diffusionnel où le volume réactionnel croît comme \sqrt{Dt} , avec la puissance 1 du régime chimique, traduisant l’évolution de la concentration en produit dans le cas de réactifs pré-mélangés, aux temps courts

Les quatre courbes de la figure 4.13 correspondant aux concentrations en B les moins élevées sont une illustration expérimentale des régimes diffusionnel et diffusio-chimique. Au début des expériences, la diffusion est très efficace et la réaction, aussi rapide soit-elle, s’établit dans un temps de réaction du même ordre que la diffusion : la réaction et la diffusion sont concomitantes et aucun des deux phénomènes n’est limitant. F croît dans ce cas avec une pente de $3/2$. A mesure que le temps augmente, la diffusion devient moins efficace par rapport à la réaction et, pour produire F, il faut attendre que la diffusion opère pour mettre en contact les réactifs. Cela entraîne un ralentissement de la production de F d’une pente $3/2$ à une pente $1/2$. La transition entre les deux régimes s’articule autour de τ .

Ces conclusions sont directement observables sur la figure 4.17 dans laquelle nous pouvons voir que lorsque nous divisons t par le temps de réaction τ correspondant à chaque expérience, les quatre courbes se superposent et mettent en évidence les deux pentes discutées à l’instant. La rupture de pente se produit effectivement à $t/\tau = 1$, confirmant que la transition se produit à $t = \tau$. Dans ces quatre expériences, aucun plateau n’est atteint, ceci s’explique par le fait que le réactif A n’a pas entièrement réagi

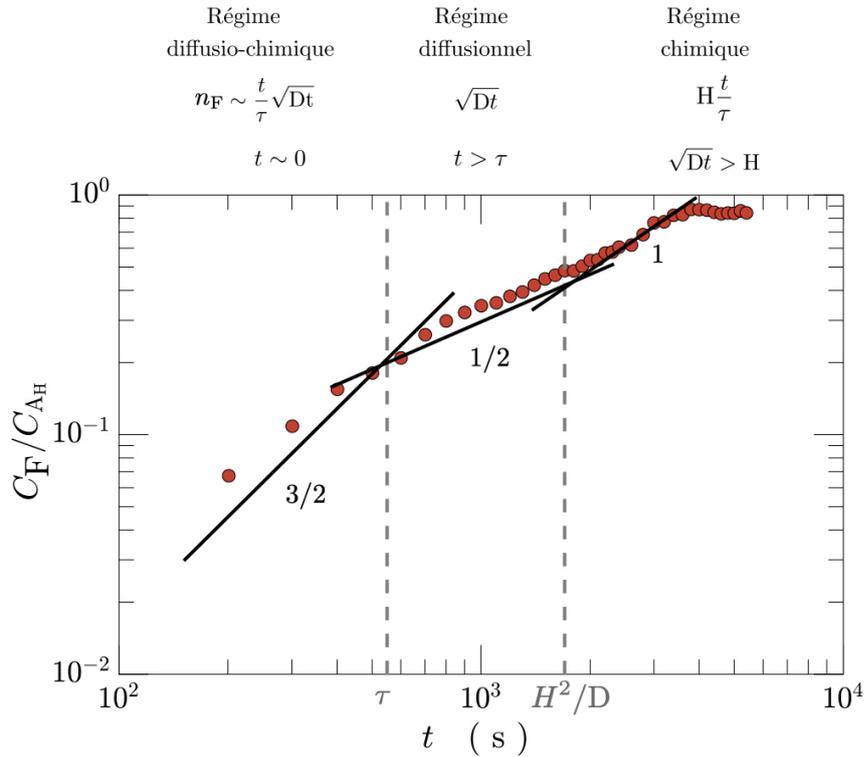


FIGURE 4.18 – Courbe d'évolution de la concentration en F en fonction du temps passant successivement par les régimes diffusio-chimique, diffusionnel et chimique. On rappelle que $n_F = HC_F = \int_{-H/2}^{H/2} C_F(r, z, t) dz$.

pour se transformer en F. En effet, la diffusion est limitante pendant la deuxième et dernière partie des courbes, ce qui signifie que tous les réactifs n'ont pas été en contact et donc n'ont pas réagi. Si $t < H^2/D$ alors il reste du réactif A à consommer et du réactif F à produire.

Il est intéressant de noter que les exposants dégagés viennent compléter notre connaissance des fronts de réaction-diffusion : dans le chapitre 3, la concentration maximale en F restait constante au cours du temps, dans la limite asymptotique aux temps longs. Le front s'agrandit en \sqrt{Dt} par diffusion, tandis que la concentration moyenne en F croît également comme \sqrt{Dt} , comme nous venons de le montrer. Il en résulte une concentration maximale constante puisque le produit F est produit à la même vitesse qu'il diffuse. De même, aux temps courts, nous avons constaté dans ce chapitre que la concentration moyenne en F augmente en $t^{3/2}$. Le front de diffusion-réaction s'agrandit toujours en \sqrt{Dt} ce qui est en parfait accord avec une concentration maximale en F qui augmente en t , comme mis en évidence dans le chapitre précédent.

La seule courbe de la figure 4.13 qui n'a pas encore été étudiée est représentée dans la figure 4.18, elle correspond à une expérience dans laquelle les concentrations sont bien choisies, compte tenu de la valeur de H, pour que la réaction ne soit pas terminée lorsque \sqrt{Dt} devient de l'ordre de H. De cette façon, nous transitons au régime chimique lorsque le nombre de Damköhler, cette fois-ci fixé par la géométrie, vaut $(H^2/D)/\tau$. On balaie

ainsi les trois régimes cinétiques en une seule expérience. Nous observons successivement les deux premières phases de l'évolution de F où la diffusion et la réaction sont concomitantes avant que la diffusion ne devienne limitante, puis une troisième phase où C_F évolue linéairement. Cette dernière phase démarre lorsque $\sqrt{Dt} > H$, c'est-à-dire lorsque les réactifs A et B ont entièrement diffusés à travers l'épaisseur de la cellule. L'évolution de F bascule alors sur le régime chimique caractérisé par une pente 1. Puis la concentration en F atteint avec un plateau : la réaction est entièrement finie, et tous les réactifs ont été consommés.

À travers l'étude des fronts de réaction-diffusion dans une géométrie radiale confinée, ce chapitre a permis d'observer expérimentalement trois régimes dépendant de l'interaction entre la réaction et la diffusion, et structurés autour de deux temps caractéristiques correspondant à deux nombres de Damköhler $Da_L = \delta^2/D\tau$ et $Da_G = H^2/D\tau$. Ces résultats viennent confirmer et compléter les connaissances déjà acquises dans le chapitre précédent sur les fronts de réaction-diffusion. Au-delà de l'intérêt que représentent ces résultats, ce chapitre est surtout l'occasion de montrer le fort potentiel de la réaction utilisée dans cette thèse : la mise en évidence expérimentale des régimes cinétiques repose entièrement sur les mesures de fluorescence de la fluorescéine qui permet également de visualiser directement où a lieu la réaction. En outre, nous montrons que faire varier le temps de réaction sur plusieurs ordres de grandeur permet de sonder trois régimes distincts jusqu'à la consommation complète des réactifs.

CHAPITRE 5

MÉLANGE RÉACTIF DANS UN ÉCOULEMENT CISAILLÉ

Les chapitres précédents s'attachaient à l'étude des interactions entre la réaction chimique et la diffusion moléculaire. Différentes configurations ont été envisagées et ont permis de comprendre les interactions complexes entre ces deux phénomènes. Dans ce chapitre, nous introduisons l'effet de l'advection à travers une expérience de mélange réactif où le substrat est désormais en mouvement. L'expérience réalisée dans ce chapitre consiste à introduire un blob de réactif A (i.e. une source de réactif A de taille finie) dans une cellule remplie de réactif B, puis de le soumettre à un cisaillement simple continu. Cette expérience de référence a été choisie précisément parce qu'elle est entièrement comprise théoriquement dans le cas du mélange d'un scalaire passif. Elle constitue ainsi un excellent moyen d'introduire l'effet de la réaction chimique dans un processus de mélange.

Le dispositif expérimental utilisé pour générer un cisaillement simple est présenté dans la section 5.1. Nous présentons ensuite dans la section 5.2, l'effet de l'advection et de la diffusion moléculaire dont le couplage détermine le processus de mélange à travers l'étude d'un cas passif où il n'y a pas de réaction chimique. Le cas réactif est étudié dans la section 5.3, où trois régimes sont étudiés, chacun des régimes correspondant à des nombres de Damköhler inférieurs, égaux ou supérieurs à 1.

5.1 Dispositif et méthode expérimentale

Lorsque des gradients de vitesse existent dans un écoulement de fluide, les mélanges réactifs transportés sont soumis à des actions d'étirement répétées qui conduisent à la formation de structures lamellaires allongées. Ces dernières sont connues pour favoriser le mélange et améliorer les taux de réaction comme nous l'avons étudié dans le chapitre 1. Les systèmes réactifs en mouvement font l'objet d'études récentes : ainsi Perez [98] et Bandopadhyay et al. [99] notamment, discutent respectivement du mélange réactif de la réaction bimoléculaire $A + B \rightleftharpoons C$ dans un écoulement de Poiseuille et en présence d'un cisaillement. On y retrouve la distinction entre zone interne et zone externe, associée au fait que lorsqu'on étire, cela a pour effet d'allonger la zone de réaction. Perez propose une approche de la lamelle fondée sur le concept de diffusion efficace qui permet de prévoir avec précision l'évolution de la masse du produit : c'est l'approche de Ranz [5] qui tient compte de l'impact de la déformation de l'interface et de la diffusion moléculaire. Perez donne ainsi un aperçu du mécanisme des mélanges incomplets et de ses conséquences sur le transport réactif dans les flux de milieux poreux plus généralement. Dans le même état d'esprit, Bandopadhyay et al. s'éloignent de la vision classique de l'étude des fronts de réaction sur un substrat en mouvement qui ont été principalement caractérisés soit dans des conditions cinétiques limitées, soit dans des conditions de mélange limitées, i.e. pour un Da faible ou élevé. Dans cet article, le couplage du flux de cisaillement et de la réactivité chimique est étudié pour des nombres de Damköhler arbitraires, pour une réaction bimoléculaire et une interface initiale avec des réactifs séparés. Des expressions analytiques approximatives pour le taux de production global et l'échelle de mélange réactif sont dérivées sur la base d'une approche de lamelles réactives qui permet un couplage général entre le mélange amélioré par étirement et les réactions chimiques. Ils distinguent alors différents régimes et notamment un régime qu'ils appellent "étirement faible" où la réaction et les effets d'étirement sont découplés, et un régime "d'étirement fort" où de nouvelles lois d'échelle émergent de l'interaction entre la cinétique de la réaction, la diffusion et l'étirement. Dans ce chapitre, nous étudions expérimentalement le mélange réactif soumis à un cisaillement simple, nous adoptons également une approche lamellaire du problème qui s'appuie largement sur les travaux de Ranz [5].

La cellule de cisaillement utilisée a été élaborée par l'équipe Suspension et Fluides Complexes du laboratoire IUSTI [100].

Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 5.1. Il consiste en une cellule formée de deux plaques de plexiglas parallèles de mêmes dimensions, encadrant une cellule destinée à contenir du fluide, dont les dimensions sont : 85 mm de long, 25 mm de large pour une hauteur $h = 3$ mm. Le fluide est cisailé en imposant aux deux plaques un mouvement opposé de même vitesse grâce à deux tables de translations montées en maître-esclave (elles ne sont pas montrées sur le schéma 5.1). La cellule est scellée aux deux extrémités par deux plaques de PTFE (en gris sur la figure 5.1) et sur les côtés par deux parois latérales transparentes, également en plexiglas, montée sur la plaque inférieure. Un dispositif permet d'injecter de l'eau issue d'un bain thermostaté afin que celle-ci traverse la plaque mobile inférieure afin de permettre d'ajuster finement la température ($\pm 0.5^\circ\text{C}$).

Le montage optique consiste en la création d'une nappe laser la plus fine possible. Le faisceau, issu d'un laser émettant à 488 nm, passe à travers un expandeur de faisceau afin

de l'agrandir, puis à travers une lentille cylindrique qui crée une nappe laser. Cette nappe laser est collimatée et focalisée à l'aide d'une lentille de microscope avant d'être réfléchiée par un miroir à 45° afin de l'orienter sur la cellule de cisaillement. Afin d'éviter toute réflexion de la nappe laser une fois qu'elle a traversé la cellule, un piège optique est créé en juxtaposant une centaine de lames de rasoir positionnées en dessous de la plaque de plexiglas inférieure, évitant ainsi les réflexions indésirables. Un obturateur est également disposé à la sortie du faisceau laser primaire afin d'éviter les problèmes de photobleaching. La nappe laser dans cette configuration possède une épaisseur qui varie entre 10 et 15 μm .

Perpendiculairement à la cellule, une caméra associée à un objectif macro permet d'obtenir une résolution d'image de $0.8 \mu\text{m}\cdot\text{pixel}^{-1}$. Un filtre passe haut positionné devant l'objectif de la caméra permet de supprimer les réflexions directes de la lumière du laser. Nous calibrons la caméra avec des solutions de F à différentes concentrations, ce qui nous permet d'obtenir la courbe reportée sur la figure 5.2a. Cette dernière est systématiquement employée pour traduire les intensités lumineuses recueillies en concentrations réelles en F.

L'étanchéité de la cellule n'étant réalisée que par les plaques de PTFE positionnées sur les bords, nous ne pouvons réaliser les expériences dans de l'eau pure, car lorsque le fluide est très peu visqueux, nous observons des fuites qui perturbent fortement l'expérience réalisée. Pour palier ce problème, nous réalisons les solutions dans un mélange aqueux

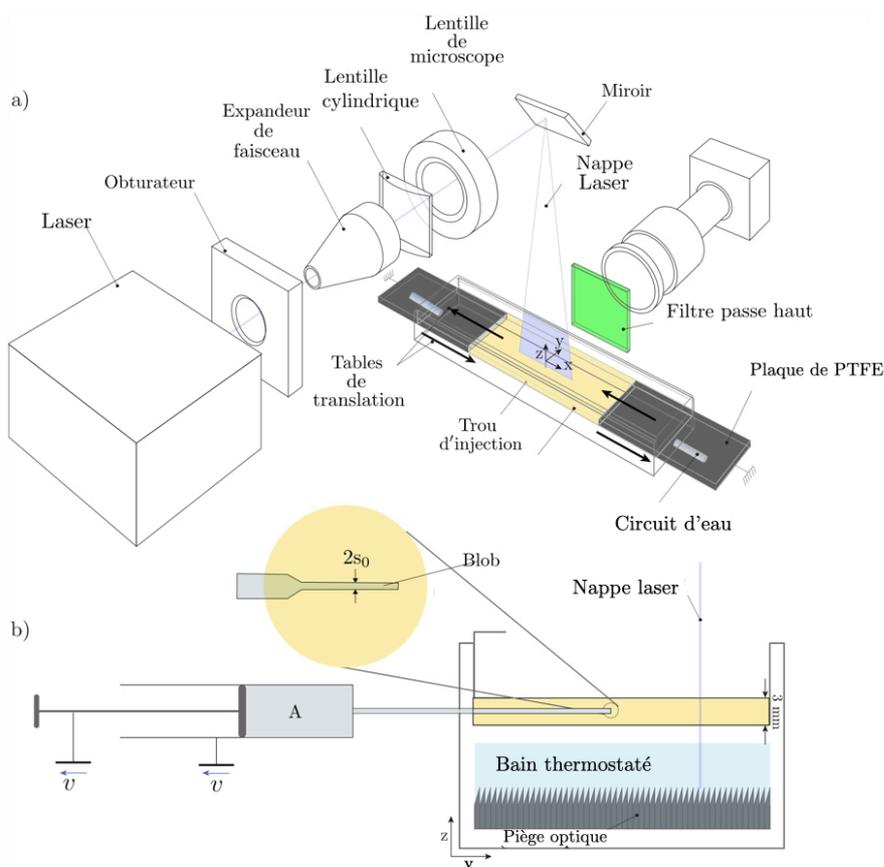


FIGURE 5.1 – Dispositif expérimental de la cellule de cisaillement utilisée [100].

d'huile Ucon, la fraction volumique choisie correspond à une viscosité $\eta = 2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. À cette viscosité, les coefficients de diffusion des réactifs et du produit sont : $D_F = D_A \sim 1 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D_B \sim 2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Toutes les solutions employées sont réalisées à cette viscosité à l'exception d'une seule. En effet, pour atteindre des vitesses de réaction assez rapides (de moins de 10 s), nous sommes forcés de diminuer la viscosité des solutions (l'effet de la viscosité sur le temps de réaction est discuté dans le chapitre 2). En variant la fraction volumique du mélange aqueux d'huile Ucon, nous obtenons une viscosité $\eta = 1 \times 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Les coefficients de diffusion des espèces deviennent : $D_F = D_A \sim 4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D_B \sim 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Dans la suite du chapitre, lorsque la viscosité n'est pas précisée, elle est égale $\eta = 2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Par ailleurs, le pH, la température, ainsi que la concentration en A sont maintenus constants pour toutes les expériences : $\text{pH} = 12$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ et $C_{A0} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

La cellule de cisaillement est remplie d'une solution de B. Une des plaques latérales est percée d'un trou de 0.7 mm qui permet d'introduire l'embout d'une seringue contenant une solution de A. L'embout de cette seringue mesure 0.5 mm de diamètre et permet d'injecter un cylindre de A dans la cellule suivant la direction y . La seringue est montée sur une table de translation manuelle avant d'en introduire l'embout dans la cellule à travers le trou d'injection, l'embout est positionné entre la caméra et la nappe laser, à 1 mm en amont de la nappe laser. On place ensuite une butée fixe qui vient affleurer le piston de la seringue sans le pousser. Pour injecter un blob, nous reculons manuellement la seringue sur environ 1 cm, ce qui a pour effet de faire coulisser le piston dans le corps de la seringue et ainsi expulser la solution de A. La valeur du diamètre de blob obtenue dans nos expériences varie entre 0.1 et 1 mm. Une fois le blob injecté, la seringue est rapidement retirée tandis que le trou d'injection est obturé à l'aide d'une pâte adhésive. Les tables de translation ainsi que la caméra, synchronisée avec l'obturateur, sont alors immédiatement enclenchées.

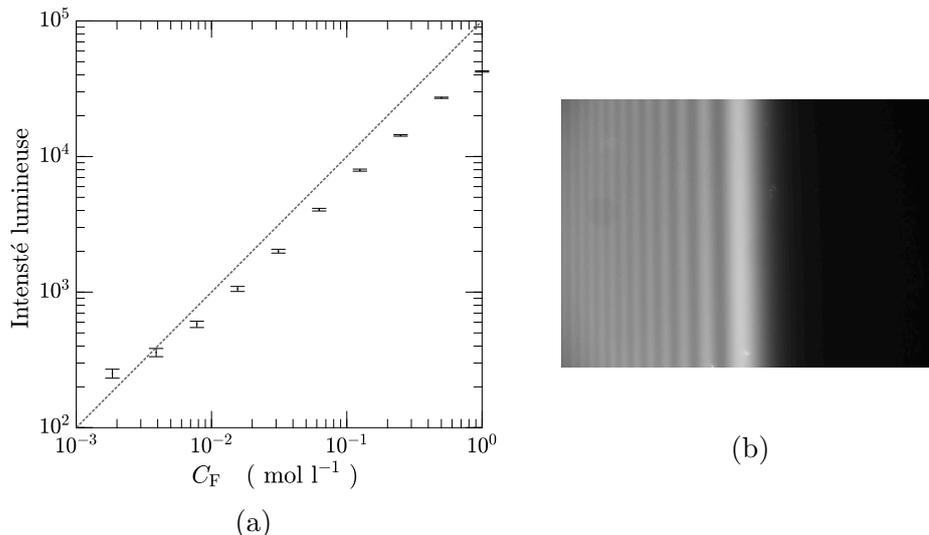


FIGURE 5.2 – a) Courbe de calibration de la caméra utilisée (caméra Hamamatsu). b) Figures d'interférences obtenues lorsqu'un petit objet vient créer une ombre sur la cellule. La présence de figures d'interférence garantit la bonne focalisation de la caméra sur la nappe laser.

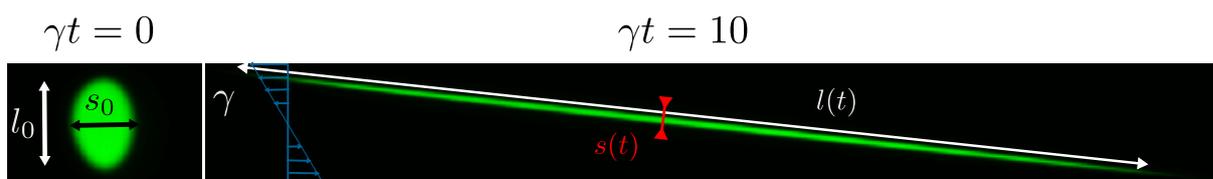


FIGURE 5.3 – Goutte de colorant étirée dans un fluide transparent visqueux continûment cisailé.

La focalisation de la caméra sur la nappe laser doit impérativement être réalisée en amont des expériences réactives. En effet, les solutions de A et de B sont initialement non fluorescentes, l'absence de signal lumineux nous empêche donc de réaliser la focalisation de la caméra au début de l'expérience. Dans certains cas, la réaction est assez rapide pour que l'on observe de la fluorescence à l'interface des deux réactifs, alors même que le cisaillement n'a pas encore débuté. Cependant, la focalisation reste de nouveau impossible car les tables de translation doivent être mises en marche le plus rapidement possible afin d'éviter que la réaction ne soit achevée avant que le cisaillement ait opéré. La focalisation de la caméra est donc réalisée indépendamment, avant chaque expérience réactive. Nous remplissons la cellule avec une solution fluorescente qui est une solution de fluorescéine F réalisée dans le mélange aqueux d'huile Ucon avec lequel nous travaillons. Un petit objet de largeur inférieure au millimètre est posé sur la cellule, de sorte que nous observons une ombre sur la cellule. La caméra est focalisée lorsque de nettes figures d'interférences apparaissent à l'écran comme présentées sur la figure 5.2b. Une fois la focalisation réalisée, la cellule est nettoyée puis remplie avec une solution de B, le tout avec une extrême précaution afin de ne pas toucher au système optique. À la fin de chaque expérience réactive, nous vérifions systématiquement que la focalisation est toujours assurée.

La figure 5.3 représente le cisaillement obtenu ainsi que les grandeurs d'intérêt. Nous obtenons le taux de cisaillement γ à partir de la vitesse de déplacement imposée aux tables de translation ($V_{\text{translation}}$) que l'on divise par la demi-épaisseur de la cellule ($e/2 = 1.5 \times 10^{-3}$ m) : $\gamma = V_{\text{translation}}/(e/2)$.

5.2 Cas passif

Avant de réaliser les expériences réactives en présence de réactions chimiques, il convient de comprendre le mécanisme de mélange en action lors d'un cisaillement simple. Ce mécanisme est illustré à travers une série d'expériences réalisées avec un blob de scalaire passif. Le protocole expérimental suivi est rigoureusement le même que celui décrit dans la section précédente, à ceci près que la solution introduite dans la cellule est une solution transparente constituée du mélange aqueux d'huile Ucon de viscosité $\eta = 2$ Pa · s, tandis que le fluide constituant le blob à injecter est une solution de F de concentration $C_{F0} = 3 \times 10^{-5}$ mol · l⁻¹ à la même viscosité.

5.2.1 Observations préliminaires

Afin de comprendre en premier lieu l'influence du cisaillement sur le mélange d'un scalaire passif, débutons par observer qualitativement trois expériences réalisées à trois

taux de cisaillement différents : $\gamma_1 = 0.7 \text{ s}^{-1}$, $\gamma_2 = 0.07 \text{ s}^{-1}$ et $\gamma_3 = 0.007 \text{ s}^{-1}$. L'importance relative des mouvements d'advection induits par l'écoulement du fluide par rapport à l'effet de la diffusion moléculaire est quantifiée par le nombre de Péclet : $Pe = \gamma s_0^2 / D_F$, avec s_0 le diamètre initial du blob injecté. Toutes les expériences sont réalisées à un nombre de Péclet supérieur à 1, ce qui signifie que le temps de diffusion moléculaire est grand devant le temps caractéristique de la déformation $1/\gamma$. En outre, lorsque $Pe \gg 1$ cela signifie également qu'il s'agit d'un problème non trivial de mélange, à la différence du cas $Pe \ll 1$ qui signifie alors que le problème s'apparente à un problème purement diffusif.

Sur la figure 5.4, sont représentées trois expériences de cisaillement passif, correspondant à trois nombres de Péclet différents. Initialement, nous pouvons observer que le blob injecté possède un aspect similaire dans les trois expériences : de forme initiale circulaire, le blob est hautement contrasté par rapport au milieu extérieur ; la concentration de F à l'intérieur des blobs est C_{F0} . Nous imposons ensuite un cisaillement qui a pour conséquence d'étirer les blobs en une unique lamelle. Nous constatons que plus le nombre de Péclet est faible (correspondant à un taux de cisaillement faible), plus la lamelle étirée a un aspect diffus : elle a tendance à s'élargir d'avantage dans la direction transverse par l'effet de la diffusion moléculaire. Lorsque $\gamma t = 30$, il devient évident que la concentration en F à l'intérieur de la lamelle est moins importante dans le cas d'un nombre de Péclet faible.

Nous traçons pour ces trois mêmes expériences, les gradients de concentration en F sur la figure 5.5, les gradients de concentrations permettent d'illustrer judicieusement l'effet du cisaillement sur le mélange : en effet, la diffusion moléculaire tend à faire diminuer les gradients de concentration. Si les gradients de concentration sont faibles, cela signifie que le mélange est efficace ; en revanche, lorsque les gradients sont forts, c'est que la diffusion moléculaire n'est pas très efficace, le colorant fluorescent F présent dans le blob ainsi que le milieu extérieur restent fortement ségrégués. Les observations issues de la figure 5.5 permettent de montrer que les gradients de concentrations s'effondrent au bout d'un certain temps, ce qui est particulièrement visible à $Pe = 100$. En revanche à $Pe = 12500$, les gradients ne se sont pas encore effondrés à $\gamma t = 30$, ils sont également plus fins que dans le cas $Pe = 1300$ et $Pe = 100$, ce qui signifie que le mélange est moins efficace à ce nombre de Péclet : pour améliorer le mélange, il faut diminuer le nombre de Péclet.

Les profils de concentration transverses pour les trois expériences précédentes sont reportés dans les figures 5.6a, 5.6b, 5.6c. Nous observons à $\gamma t = 0$, le profil de concentration initial du blob qui possède une forme de profil créneau. Un profil créneau est un profil de concentration très contrasté passant de 0 à 1 (resp. de 1 à 0) sur une distance très courte (quelques dixièmes de millimètres). Dans les premiers instants du cisaillement, nous observons clairement sur les trois figures la compression du blob dans la direction transverse due au cisaillement, le filament devient de plus en plus fin tandis que la concentration maximale diminue. Cependant, la diminution de $C_{F_{\max}}$ suit un comportement différent suivant la valeur du nombre du Péclet. En effet, dans le cas $Pe = 12500$, la concentration maximale à $\gamma t = 30$ est $C_{F_{\max}}/C_{F0} = 0.4$, ce qui correspond à une diminution de 60% par rapport à la concentration initiale C_{F0} . En revanche, pour $Pe = 100$, $C_{F_{\max}}/C_{F0} = 0.06$, ce qui correspond à une diminution de 94% par rapport à C_{F0} . La concentration maximale en F est donc sept fois moins importante dans l'expérience où le nombre de Péclet est le mois élevé.

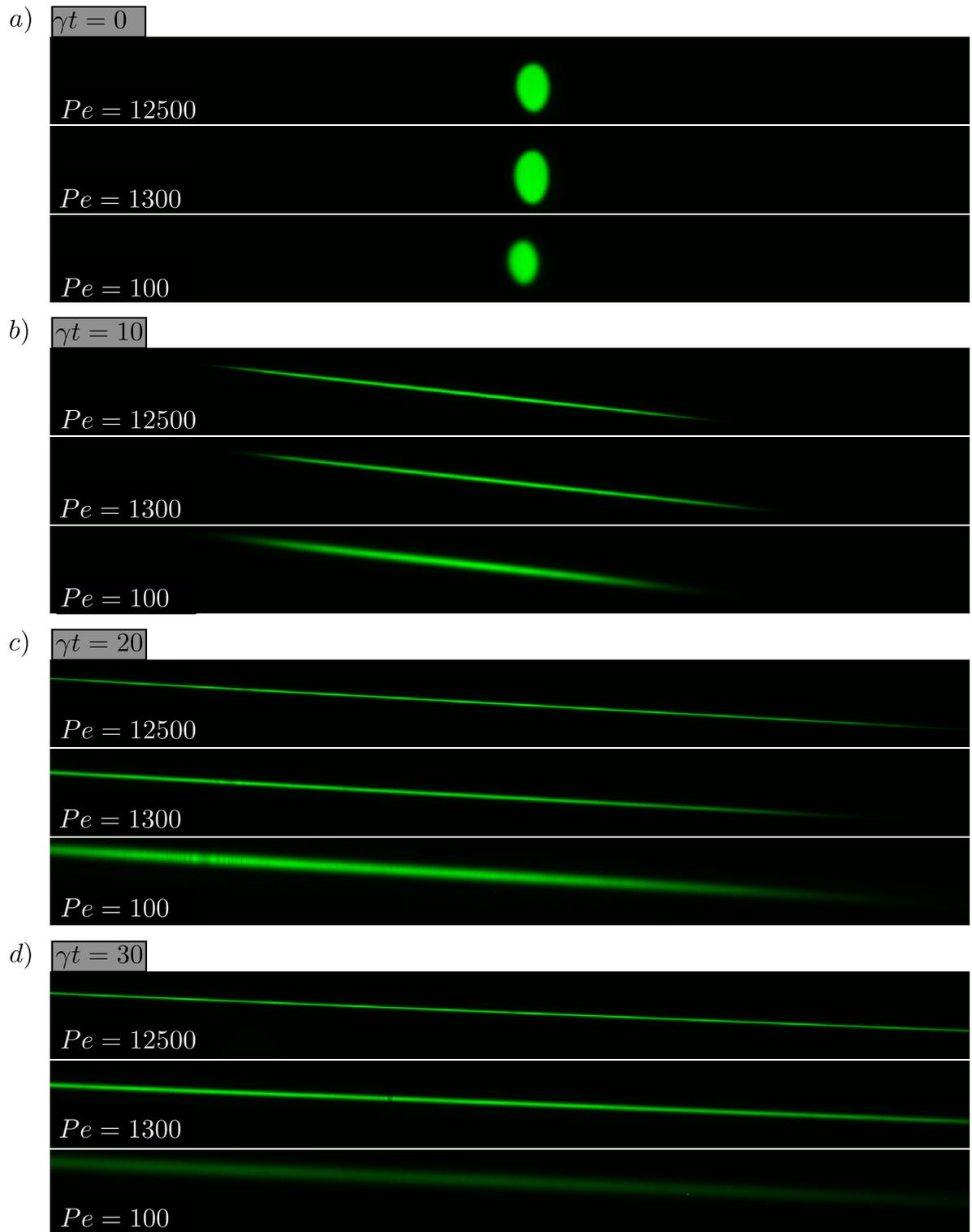


FIGURE 5.4 – Comparaison des processus de mélange dans le cas du cisaillement d'un blob de F fluorescent pour trois nombres de Péclet différents à différents temps.

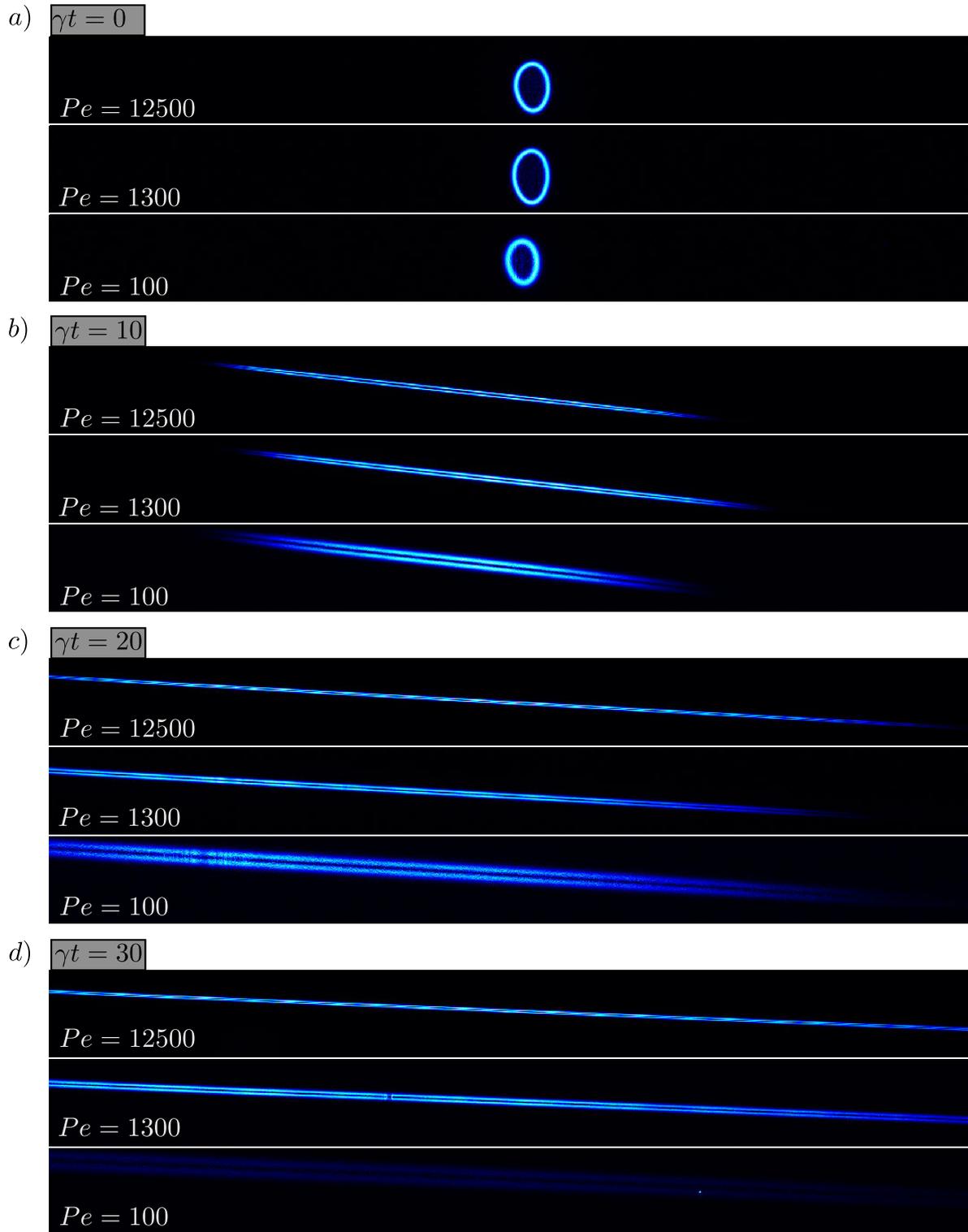


FIGURE 5.5 – Gradients de concentrations des séquences de la figure 5.4 correspondant à trois nombres de Péclet différents à différents temps. Les gradients de concentrations sont plus fins dans le cas $Pe = 12500$ tandis que dans l'expérience à $Pe = 100$, ils s'effondrent totalement à $\gamma t = 30$.

Nous pouvons également constater sur les figures 5.6a, 5.6b, 5.6c, que la concentration maximale en F ne décroît pas immédiatement après le début du cisaillement, en effet, lorsque $\gamma t = 2$, la concentration maximale est la même que la concentration maximale initiale dans le blob, et cela dans les trois cas étudiés.

Rappelons les expressions importantes dans le cas d'un profil de concentration initiale en créneau, dont nous avons déjà discuté dans le chapitre 1, à savoir le champ de concentration :

$$C(\xi, \tau_m) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{\xi + 1/2}{2\sqrt{\tau_m}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{\xi - 1/2}{2\sqrt{\tau_m}} \right) \right], \quad (5.1)$$

la concentration maximale au centre du filament :

$$C(0, \tau_m) = C_0 \operatorname{erf} \left(\frac{1}{4\sqrt{\tau_m}} \right) \underset{t \rightarrow \infty}{\sim} C_0 \frac{1}{(\gamma t)^{3/2}} \quad (5.2)$$

le temps de mélange :

$$t_s = \frac{3}{\gamma} \left(\frac{\gamma s_0^2}{D} \right)^{1/3} \simeq \frac{Pe^{1/3}}{\gamma}, \quad (5.3)$$

et la largeur transverse qui prend en compte l'effet de la diffusion et de l'advection :

$$s_{AD}(t) = s(t)\sqrt{\tau_m} = \frac{s_0 (1 + 4\tau_m)^{1/2}}{\sqrt{1 + (\gamma t)^2}}. \quad (5.4)$$

Notons également que des travaux similaires ont également été mené par Duplat et Villermaux en 3D, qui a permis de dégager une décroissance de la concentration maximale au delà du temps de mélange en $t^{-5/2}$ [17].

5.2.2 Étude expérimentale d'un blob passif dans un écoulement de cisaillement simple

Revenons aux trois expériences à différents nombres de Péclet représentés sur la figure 5.4. Sur la figure 5.7a, nous avons représenté l'évolution de la dimension transverse de la

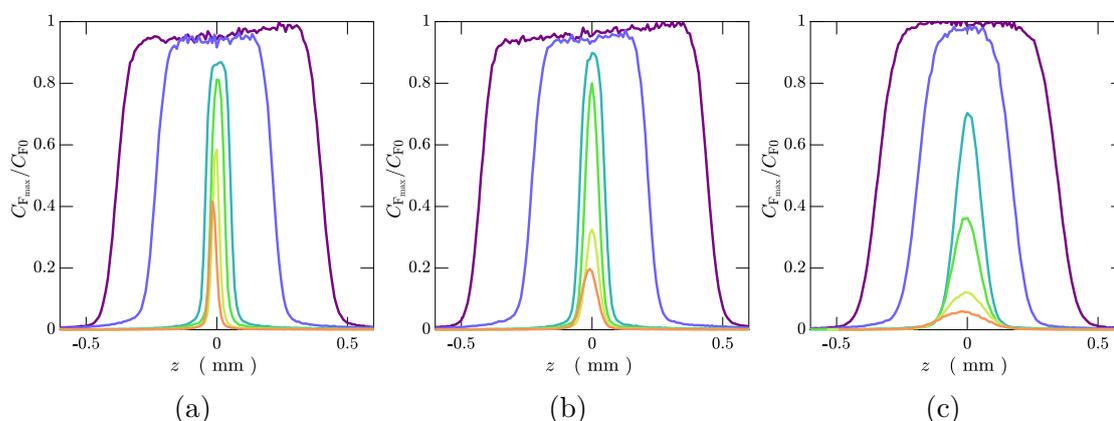


FIGURE 5.6 – Profils de concentration transverses en F pour trois nombres de Péclet : a) $Pe = 12500$, b) $Pe = 1300$, $Pe = 100$. Les différents profils correspondent à différents γt : $\gamma t = 0$ (—), $\gamma t = 2$ (—), $\gamma t = 6$ (—), $\gamma t = 10$ (—), $\gamma t = 20$ (—), $\gamma t = 30$ (—).

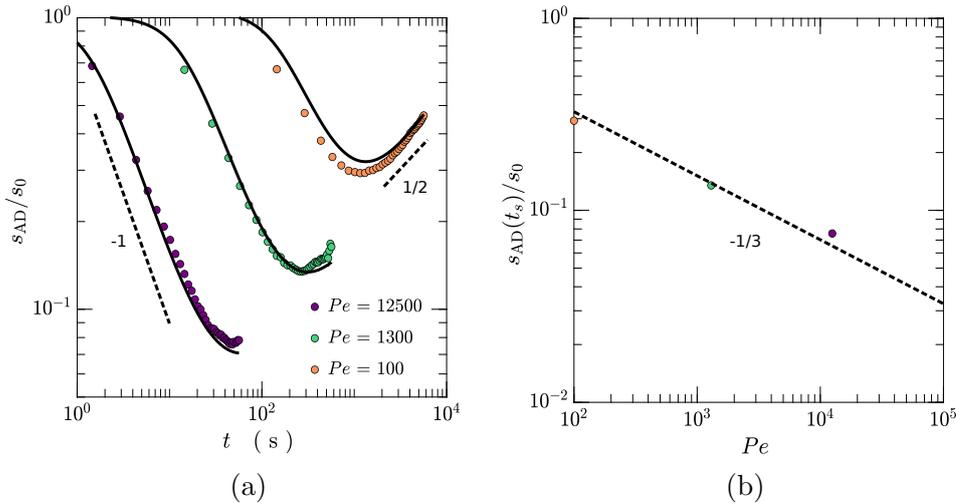


FIGURE 5.7 – a) Évolution de la dimension transverse de la lamelle, $s(t)/s_0$, en fonction du temps pour trois expériences réalisées à différents nombres de Péclet, les lignes noires correspond à l’expression 5.4. b) Échelles de Batchelor $s_{AD}(t_s)/s_0$ correspondant aux expériences précédentes, tracées en fonction du nombre de Péclet.

lamelle pour trois nombres de Péclet différents. Dans les trois cas, nous observons deux phases : dans un premier temps $s(t)$ diminue linéairement en t^{-1} , avant d’augmenter en $t^{1/2}$ après avoir atteint un minimum. Ce comportement illustre parfaitement l’interaction entre advection et diffusion. La largeur de la lamelle diminue initialement en suivant une tendance imposée par la cinématique de l’écoulement (pour $t < t_s$, l’équation 5.4 vaut $s_{AD} \sim s_0(\gamma t)^{-1}$). Cependant, la compression de la lamelle a pour effet d’augmenter progressivement les gradients de concentration qui, au-delà du temps de mélange t_s , finissent par rendre l’effet d’élargissement dû à la diffusion moléculaire dominant. La dimension transverse de la lamelle cesse alors de diminuer pour augmenter par diffusion en $t^{1/2}$. Au temps de mélange t_s , la lamelle atteint son épaisseur minimale qui est égale à l’échelle de Batchelor $s_{AD}(t_s)$. Nous pouvons constater que la figure 5.7a, que les courbes expérimentales correspondent aux courbes théoriques obtenues à partir de l’expression 5.4. Sur la figure 5.7b, nous représentons les mesures directes des échelles de Batchelor, $s_{AD}(t_s)$, pour les trois expériences réalisées en fonction du nombre de Péclet correspondant. Ces mesures expérimentales sont en bon accord avec la prédiction attendue théoriquement.

Des profils de concentration tracés sur les figures 5.6a, 5.6b et 5.6c, nous pouvons en extraire les valeurs de la concentration maximale à l’intérieure de la lamelle que nous reportons sur la figure 5.8a pour les trois expériences réalisées. Les courbes restent initialement constantes, puis elles s’effondrent avec une pente $t^{-3/2}$. Plus le nombre de Péclet est faible, plus la chute survient tard. Lorsque ces courbes sont tracées en fonction du temps sans dimension (t/t_s), comme représentées sur la figure 5.8b, les courbes se superposent selon une même courbe maîtresse. Le début de l’effondrement des concentrations maximales correspond à $t = t_s$. En effet, pour $t < t_s$, les concentrations maximales restent constantes, l’effet de la diffusion moléculaire n’est pas significatif. Par la suite, la diffusion moléculaire devient efficace ($t > t_s$) et $C_{F_{max}}$ commence à diminuer suivant la loi de puissance $t^{-3/2}$ prédit par le comportement aux temps longs dans le cas passif.

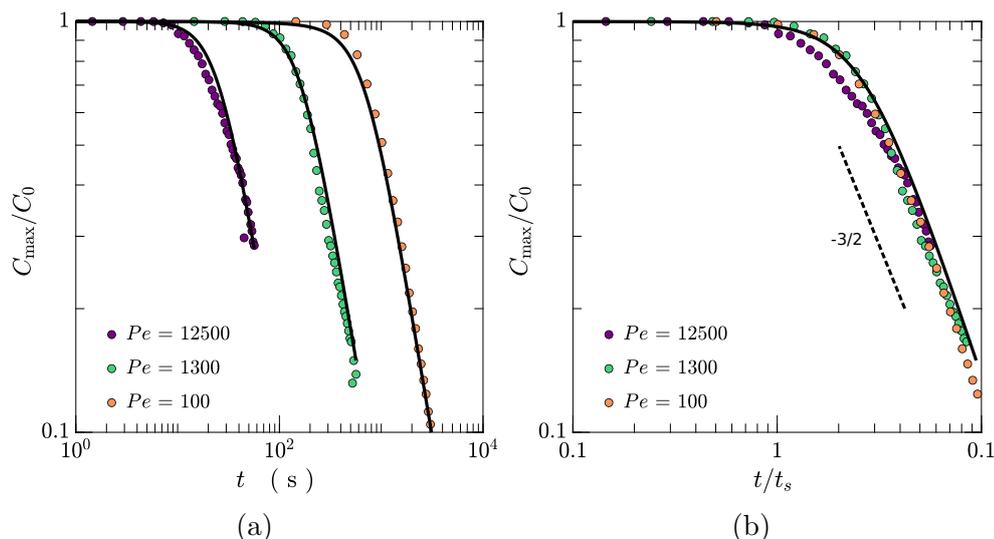


FIGURE 5.8 – Évolution de la concentration maximale dans la lamelle, $C_{\text{F}_{\text{max}}}(t)/C_0$ en fonction du temps pour trois expériences réalisées à différents nombres de Péclet. b) Évolution de la concentration maximale dans la lamelle, $C_{\text{F}_{\text{max}}}(t)/C_0$ en fonction du temps divisé par le temps de mélange t_s pour trois expériences réalisées à différents nombres de Péclet. Les lignes noires correspondent à la solution analytique 5.2.

Les solutions analytiques tracées en noir à partir de l'expression 5.2, se superposent aux données expérimentales, validant les expériences réalisées.

Ces mesures illustrent clairement la façon dont le mélange est accéléré par l'imposition d'un cisaillement macroscopique externe : des taux de cisaillement appliqués plus importants (plus grands nombres de Péclet) entraînent des temps de mélange plus courts.. Le cas passif étudié, nous pouvons donc nous concentrer sur le cas réactif.

5.3 Cas réactif

Nous nous intéressons désormais au cas réactif en introduisant la réaction chimique entre A et B. Ce que nous mesurons par fluorescence est donc la concentration en produit F au cours du temps. L'ajout de la réaction chimique au problème de mélange passif modifie les comportements de la concentration maximale car le produit est créé au cours de l'expérience. Alors que dans le cas passif la concentration maximale ne faisait que diminuer par diffusion moléculaire, nous nous attendons dans le cas réactif, à obtenir une augmentation de la concentration maximale en F, initialement nulle. En revanche, l'écoulement restant le même, la cinématique de déformation du blob est rigoureusement identique au cas étudié précédemment. Nous comparons systématiquement la cinématique obtenue pour chaque expérience à l'expression 5.4, ce qui nous permet d'une part de valider l'expérience réalisée ainsi que de mesurer un temps de mélange t_s expérimental à comparer au temps de mélange théorique obtenu par l'équation 5.3. Ce temps de mélange permet

de construire le nombre de Damköhler qui s'exprime de la manière suivante :

$$Da = \frac{t_s}{\tau} \quad (5.5)$$

$$Da = \frac{\frac{3}{\gamma} \left(\frac{\gamma \delta_0^2}{D} \right)^{1/3}}{\tau}. \quad (5.6)$$

Avec δ_0 , la taille initiale de la zone de diffusion entre A et B. Il existe bien sûr un deuxième nombre de Damköhler construit sur la largeur initiale du blob s_0 qui règle la chute des concentrations en $t^{-3/2}$, mais celui-ci ne nous intéresse que dans la limite chimique. Nous explorons successivement trois régimes : les deux premiers régimes correspondent à des nombres de Damköhler construits sur δ_0 supérieur et égal à l'unité, tandis que le troisième régime correspond à un nombre de Damköhler construit sur s_0 inférieur à l'unité (§ 5.3.2), puis nous regroupons ces résultats afin de souligner les résultats obtenus (§ 5.3.3). Avant de s'intéresser aux expériences elles-mêmes, nous nous intéressons à ce que devient les équations du mélange scalaire en présence d'un mouvement du substrat dans le cas où une source est désormais injectée en un point, ce qui revient donc à étudier le mélange en présence d'une réaction qui crée un lieu de production d'une espèce, ici F (§ 5.3.1).

5.3.1 Transformation de Ranz en présence d'une source

Nous avons vu dans le chapitre 1, comment la transformation de Ranz permettait de ramener les équations d'advection-diffusion à une simple équation de diffusion. Que se passe-t-il lorsque nous ajoutons à ces équations un terme source en $x = 0$ dont le flux d'alimentation est noté $j(t)$? Nous raisonnons ici avec une seule dimensions. L'idée ici est de considérer le problème externe comme dans Gibson et Libby [79] : les flux considérés sont des flux diffusionnels qui viennent alimenter une zone de réaction, nous traitons ces flux diffusionnels modifiés par l'existence d'un étirement et nous intégrons tous ces ingrédients dans $j(t)$, qui ne dépend que du temps, et qui représente donc la source de la formation de F en $x = 0$.

Dans le chapitre 3, nous avons décrit les différents flux que l'on pouvait obtenir et l'expression des évolutions des concentrations associées :

- si le flux est à nombre de particules fini : $j(t) = n\delta(t)$. La concentration maximale en produit évolue alors comme : $C(0, t) \sim n/\sqrt{Dt}$, avec D le coefficient de diffusion du produit.

- si le flux est constant : $j(t) = \dot{n}$. La concentration maximale en produit évolue alors comme : $C(0, t) \sim \sqrt{\dot{n}t}$.

- si le flux décroît en temps : $j(t) = C_0\sqrt{D/t}$, avec C_0 la concentration initiale de la solution source. La concentration maximale en produit évolue alors comme : $C(0, t) \sim C_0/2$.

Considérons la déformation d'une lamelle en présence d'un flux, nous avons l'équation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} - \gamma(t)x \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + j(t)\delta(x), \quad (5.7)$$

Si $s(t)$ est la largeur de la lamelle, alors nous pouvons opérer le changement de variables

suivant :

$$\xi = \frac{x}{s(t)} \quad ; \quad \tau_m = D \int_0^t \frac{dt}{s(t)^2}. \quad (5.8)$$

L'équation 5.7 devient alors :

$$\frac{\partial C}{\partial \tau_m} = \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} + \frac{s(t)^2}{D} j(t) \delta(\xi) \frac{1}{s(t)}. \quad (5.9)$$

Par définition, nous avons :

$$j(t) = C_0 \frac{D}{s(t) \sqrt{1 + 4\tau_m(t)}}, \quad (5.10)$$

$j(t)$ est donc construit sur s_{AD} , i.e. l'échelle typique sur laquelle varie la concentration qui tient compte de la largeur initiale du blob et de la structure de l'écoulement à travers τ_m .

Si $\tau_m \gg 1$:

cette situation correspond au cas idéal de contact entre A et B, i.e. au cas où aucun produit n'est créé à $t = 0$, alors $j(t) \sim C_0 \frac{D}{s(t) \sqrt{\tau_m(t)}}$ et l'équation 5.9 devient :

$$\frac{\partial C}{\partial \tau_m} = \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} + \frac{C_0}{\sqrt{\tau_m}} \delta(\xi). \quad (5.11)$$

L'équation 5.11, peut être intégrée en usant des transformées de Laplace, on obtient finalement, pour $\xi = 0$:

$$C(\xi = 0, \tau_m) = C_0. \quad (5.12)$$

Dans cette situation, la concentration maximale du produit reste constante au cours car nous sommes en présence d'un flux décroissant : $j(t) \sim 1/\sqrt{\tau_m}$: le gradient est comprimé et induit la valeur du flux, tandis que le produit F diffuse à la même vitesse qu'il est alimenté.

Si $\tau_m \ll 1$:

cette situation correspond au cas où il existe initialement, à $t = 0$, une quantité de produit sur une largeur δ_0 , alors $j(t) \sim C_0 D/s(t)$ et l'équation 5.9 devient :

$$\frac{\partial C}{\partial \tau_m} = \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} + C_0 \delta(\xi). \quad (5.13)$$

De la même manière que précédemment, nous pouvons intégrer l'équation 5.13, nous obtenons :

$$C(\xi, \tau_m) = C_0 \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{\xi^2}{4\tau_m}} - \xi + \xi \operatorname{erf} \left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau_m}} \right) \right). \quad (5.14)$$

La concentration maximale vaut donc :

$$C(0, \tau_m) \sim C_0 \sqrt{\tau_m}. \quad (5.15)$$

Dans cette situation, la concentration maximale croît en \sqrt{t} , car $\tau_m \sim t$ quand $t \rightarrow 0$, comme si les flux étaient indépendants du taux d'étirement, ce qui revient finalement à avoir un flux constant initialement. Quand le flux est constant, la diffusion apporte une contribution à l'élargissement mais pas suffisante pour absorber toutes les molécules qui sont créées, ce qui explique que la concentration maximale augmente.

5.3.2 Études des différents régimes

$Da > 1$

Débutons par étudier le cas où le nombre de Damköhler est supérieur à l'unité. Dans ce cas, $t_s \gg \tau$, ce qui correspond à une réaction rapide comparativement au mélange. Il s'agit bien ici du nombre de Damköhler construit sur δ_0 .

Pour atteindre cette limite, nous avons donc besoin d'obtenir un temps de réaction inférieur au temps de mélange ($\tau < t_s$). Pour que la réaction soit assez rapide nous baissions la viscosité à $\eta = 1 \times 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ et nous concentrons fortement en B la solution présente dans la cellule : $C_{B0} = 3 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, tandis que la concentration en A est de $3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Dans ces conditions, les densités des deux solutions ne sont plus les mêmes : la solution de B est plus dense que la solution de A, ce qui signifie que le blob de A a tendance à se déplacer vers le haut aux temps longs. Pour éviter cela, nous injectons dans un premier temps un blob de A dans la cellule remplie de B sans imposer de cisaillement pour calculer la vitesse de déplacement du blob. Cette expérience préliminaire nous permet de calculer la vitesse de cisaillement à imposer pour que le déplacement du blob par différence de densité soit négligeable et n'impacte pas les résultats de l'expérience. Les résultats montrent que pour un cisaillement $\gamma = 0.15 \text{ s}^{-1}$, le blob se déplace en moyenne de 0.5 mm pendant toute la durée de l'expérience, ce qui correspond à 16% de la hauteur de la cellule. Nous adoptons des cisaillements dont la valeur reste systématiquement supérieure à 0.15 s^{-1} , la difficulté principale étant de déclencher immédiatement les tables de translation ainsi que le dispositif obturateur/caméra pour éviter que le blob ne remonte trop, brisant ainsi la symétrie de cisaillement sur le blob.

Nous présentons dans cette partie deux expériences dont les nombres de Péclet sont respectivement $Pe = 18111$ et $Pe = 68041$, ces nombres de Péclet définissent des temps de mélange construits sur la taille initiale du blob s_0 : $t_{s,\text{théo}}(s_0) = 145 \text{ s}$ et $t_{s,\text{théo}}(s_0) = 60 \text{ s}$ (resp. $\gamma t_{s,\text{théo}}(s_0) = 26$ et $\gamma t_{s,\text{théo}}(s_0) = 40$). Ainsi que des temps de mélange construits sur la taille initiale de la zone de réaction δ_0 : $t_{s,\text{théo}}(\delta_0) = 10 \text{ s}$ et $t_{s,\text{théo}}(\delta_0) = 7 \text{ s}$. Le temps de réaction est $\tau \sim 2 \text{ s}$ pour les deux expériences, ce qui correspond à des nombres de Damköhler $Da = 5 > 1$ et $Da = 3.5 > 1$.

Sur la figure 5.9 nous représentons huit images successives du cisaillement d'un blob d'une solution de A dans la cellule remplie de solution de B. Initialement ($\gamma t = 0$), nous pouvons observer l'apparition de fluorescence au pourtour du blob, ce qui correspond à l'interface entre les deux réactifs A et B. Il y a de la fluorescence dès le début de l'expérience (avant même le début du cisaillement) car la réaction ici est rapide : lorsque les réactifs entrent en contact, ils réagissent rapidement et produisent du F. En retirant l'aiguille de la cellule tout en injectant, les bords du blobs subissent déjà un cisaillement qui favorise donc le mélange, en outre, ce que nous appelons $\gamma t = 0$, n'est pas exactement $\gamma t = 0$ car il faut un certain temps pour sortir l'aiguille de la cellule, lancer les tables de translation, la caméra et l'obturateur du laser, pendant ce laps de temps, la réaction débute déjà, d'où la présence initiale de fluorescence. Cela signifie que nous ne sommes pas dans un cas idéal de mise en contact de A et B, qui se sont déjà interpénétrés lorsqu'on lance la caméra et le cisaillement.

En revanche, l'intérieur du blob ne fluoresce pas : le réactif B n'y a pas encore pénétré par diffusion. Lorsque le cisaillement est initié, le blob se déforme symétriquement en deux lamelles, reliées en deux points, qui s'étirent pour à terme coalescer. La fluorescence maxi-

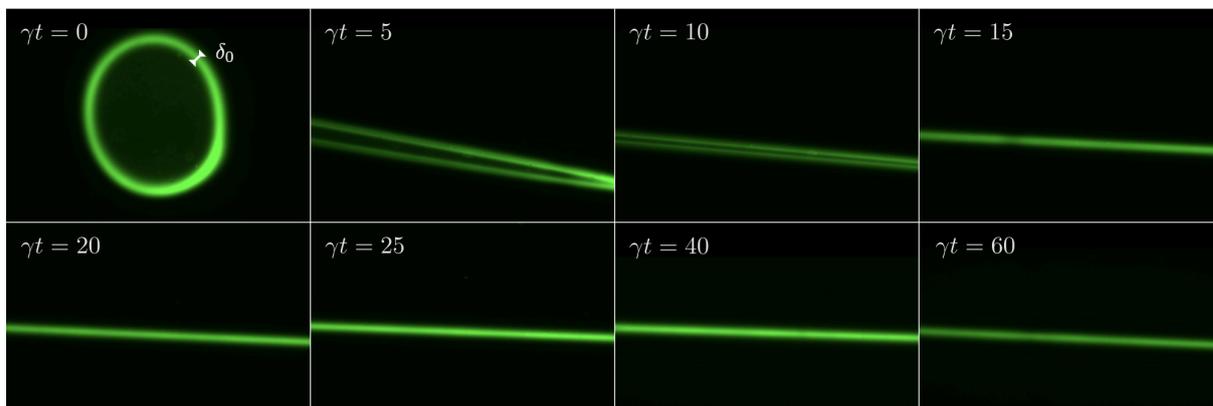


FIGURE 5.9 – Images successives d’un blob de A dans une cellule remplie de B, soumis à un cisaillement à $Pe = 68041$. Le nombre de Damköhler est : $Da = 3.5$. Les concentrations en réactifs sont : $C_{A0} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ et $C_{B0} = 3 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

male semble constante dans un premier temps, puis augmente lorsque les deux lamelles coalescent en une seule ($\gamma t = 20$), avant de diminuer à la fin de l’expérience ($\gamma t = 60$).

Focalisons-nous dans un premier temps sur la cinématique. Nous traçons sur la figure 5.10a la largeur transverse du blob pour chacune des expériences, ainsi que la solution théorique 5.4 appliquée à chacune des deux situations. Dans la première phase de compression de la largeur du blob due à l’étirement, s_{AD}/s_0 décroît linéairement et les données expérimentales se superposent aux solutions théoriques. Autour du temps de mélange, lorsque l’étalement diffusif équilibre la compression du blob, la largeur transverse mesurée expérimentalement est plus faible que ce que ne prédit la solution 5.4, et ce, pour les deux expériences. Cependant, ce décalage n’influe que très peu sur la valeur du temps de mélange relevé expérimentalement puisque que pour les deux jeux de données, il est très proche de la valeur théorique : $t_{s,\text{expé}}(s_0) = 130 \text{ s}$ et $t_{s,\text{expé}}(s_0) = 57 \text{ s}$, à comparer respectivement à $t_{s,\text{théo}}(s_0) = 145 \text{ s}$ et $t_{s,\text{théo}}(s_0) = 60 \text{ s}$.

Sur les images de la figure 5.9, nous voyons très nettement qu’il y a eu réaction aux bords du blob, puisqu’on y observe un signal de fluorescence. Cela signifie que les réactifs se sont interpénétrés par diffusion sur une distance $\delta_0(0)$ qui correspond à la largeur d’une lamelle à $t = 0 \text{ s}$, avant que le cisaillement n’ait débuté. Cette configuration présente donc une deuxième taille caractéristique autre que s_0 qu’il convient de prendre en compte : la largeur initiale de la zone de réaction entre A et B. En effet, c’est δ_0 qui fixe les gradients de concentrations initiaux, le flux d’alimentation de la zone de réaction s’exprime de la manière suivante :

$$j \sim D_F \frac{C_{A0}}{\sqrt{\delta_0^2 + D_F t}}. \quad (5.16)$$

À noter que cette expression est rigoureusement la même que l’expression 5.10. Il faut donc s’intéresser aux processus en action à l’échelle d’une lamelle isolée de largeur initiale $\delta_0(0)$.

En effet, nous comprenons grâce à l'expression du flux 5.16 que δ_0 fixe le comportement du flux : si $t < \delta_0/D_F$, alors le flux d'alimentation est maintenu constant ; en revanche, lorsque $t > \delta_0/D_F$, la situation redevient similaire à un front de diffusion-réaction où $\delta_0(0) = 0$ et le flux décroît en $\sqrt{D_F t}$. La figure 5.10b représente l'évolution de la largeur des lamelles initiales pour deux expériences à des nombre de Damköhler supérieurs à l'unité. Pour les deux jeux de données, les lamelles suivent un comportement similaire : nous observons une augmentation précédée par une phase où la largeur reste constante pour le cas $Da = 5$ tandis que dans le cas $Da = 3.5$, δ_0 commence par décroître avant d'augmenter faiblement. Les temps de mélanges théoriques calculés au début du chapitre sont : $t_{s,\text{théo}}(\delta_0) = 10$ s et $t_{s,\text{théo}}(\delta_0) = 7$ pour des nombres de Damköhler respectifs de 5 et 3.5. Nous rappelons que le temps de mélange construit sur δ_0 , est de la même forme que le temps de mélange construit sur la taille initiale du blob s_0 :

$$t_s(\delta_0) = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{\gamma \delta_0(0)^2}{D_F} \right)^{1/3} \quad (5.17)$$

Nous traçons également sur la figure 5.10b la solution théorique 5.4 construite sur la largeur initiale $\delta_0(0)$, qui décrit l'évolution de la largeur transverse sous l'influence conjointe de la diffusion et du cisaillement imposé. Les courbes théoriques ajustent bien les données expérimentales dans la première phase de décroissance ($Da = 3.5$) et de stagnation ($Da = 5$), les temps de mélange $t_s(\delta_0)$ expérimentaux sont également proches des temps de mélanges théoriques. En revanche, l'augmentation des δ_0 observée est moins importante que celle que prédit la solution 5.4. Cependant, pour $t < 20$ s, nous pouvons raisonnablement affirmer que les lamelles de largeur δ_0 évoluent de la même façon qu'une lamelle isolée soumis à un écoulement de cisaillement simple : ce que nous observons à temps court n'est que la mélange scalaire de la fluorescéine créée dans la phase de dépôt du blob.

Intéressons-nous aux concentrations maximales en produit F. Les figure 5.11a et 5.11b représentent les profils de concentration en F transverses pour les deux expériences à $Da > 1$ présentées, tandis que la figure 5.16 représente l'évolution de la concentration maximale en F en fonction du temps ainsi qu'en fonction du temps divisé par le temps de mélange $t_s(\delta_0)$ pour ces deux mêmes expériences. Nous constatons que la concentration maximale en F, avant que les deux lamelles ne coalescent, reste effectivement constante. Une fois réunies, les deux lamelles fusionnent en une seule dont la concentration maximale correspond au double de la concentration maximale des deux lamelles précédentes. Ces observations sont confirmées par la figure 5.16 : la concentration maximale reste constante jusqu'à subir une forte augmentation au moment de la fusion des lamelles, la valeur de $C_{F_{\max}}$ est alors doublée avant de diminuer en $t^{-3/2}$ après que le temps de mélange, construit sur s_0 , ne soit passé. Cette diminution correspond à la chute de la concentration maximale déjà observée dans le cas du mélange passif : elle est due à la diffusion moléculaire qui, après le temps de mélange, devient prédominante, la réaction est terminée ou sur le point de se terminer et l'expérience devient similaire à du mélange scalaire.

La première phase où la concentration maximale en F reste constante s'explique par le fait que les réactifs A et B, lorsqu'ils entrent en contact, sont très rapidement consommés. La quantité de produit formé F augmente selon $t^{1/2}$ car sa création est limitée par la diffusion, une fois que F est créé et que $t > t_s(\delta_0)$, le produit formé est soumis à la diffusion qui tend à élargir les profils de concentration, ce qui implique alors que la concentration en

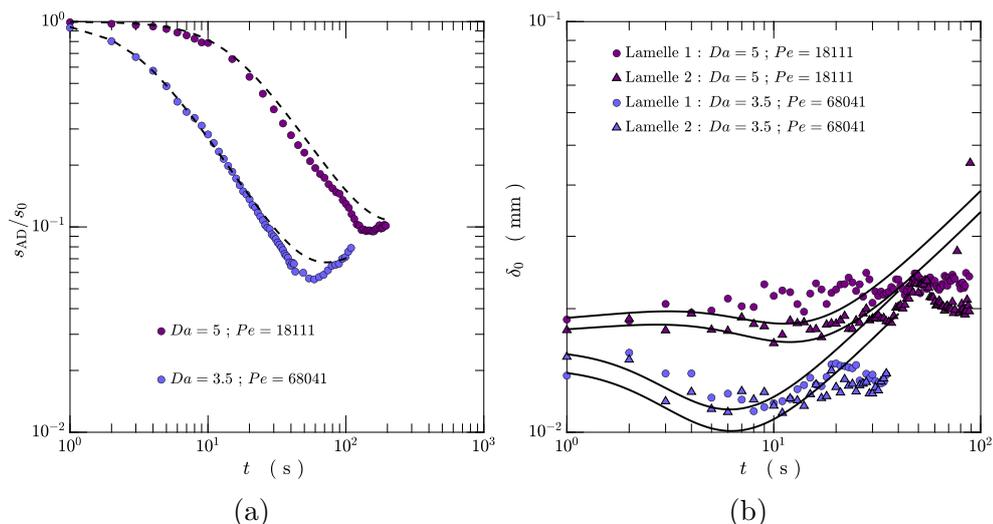


FIGURE 5.10 – a) Évolution de la dimension transverse du blob s_{AD}/s_0 en fonction du temps pour deux expériences à $Da > 1$. Les lignes en pointillés noirs représentent la solution théorique 5.4, construite sur s_0 , correspondant à chaque expérience. b) Évolution de la largeur des deux lamelles du blob, avant qu’elles ne fusionnent, en fonction du temps pour deux expériences à $Da > 1$. Les lignes en pointillés noirs représentent la solution théorique 5.4, construite sur δ_0 , correspondant à chaque expérience.

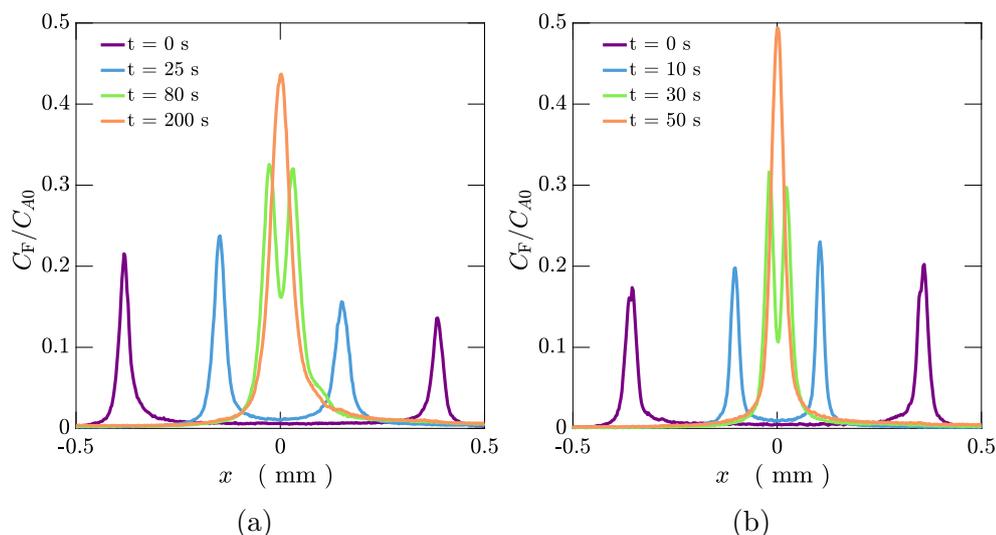


FIGURE 5.11 – a) Profils de concentration en F à différents temps, pour $Da = 5$. b) Profils de concentration en F à différents temps, pour $Da = 3.5$.

F décroît en $t^{-1/2}$. Ainsi, sous l’action conjointe de ces deux phénomènes, la concentration maximale reste constante. La figure 5.10b montre bien que la largeur des lamelles, sous l’action de la diffusion augmente en $t^{1/2}$ après le temps de mélange $t_s(\delta_0)$, mais très vite (en quelques secondes), cette largeur semble rester constante ce qui induit alors une contradiction dans notre raisonnement : dans ce cas, la croissance de δ_0 est trop faible pour justifier la valeur constante de concentration maximale en F. Cela présuppose que le produit est créé plus vite qu’il ne diffuse, il devrait donc y avoir par conséquent une

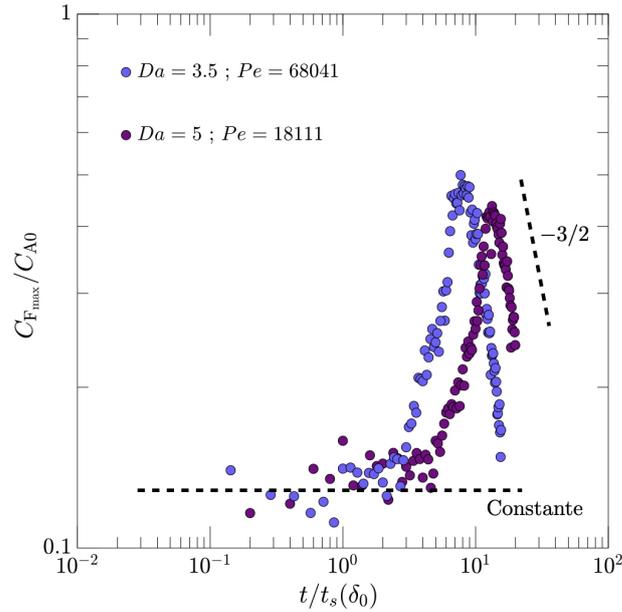


FIGURE 5.12 – Évolution de la concentration maximale en F en fonction du temps divisé par le temps de mélange $t_s(\delta_0)$ pour deux expériences à $Da > 1$.

augmentation de cette concentration maximale

Lorsque les deux lamelles se rencontrent et coalescent, la concentration maximale augmente subitement et est égale au double de la concentration précédente. Pour expliquer ce phénomène, nous devons nous tourner vers l'équation de Fourier. L'équation de Fourier est linéaire en C , et tout champ de concentration $C(\xi, \psi)$ est la somme d'impulsions gaussiennes dont l'amplitude dépend de la condition initiale $C(\xi, 0)$, comme nous l'avons vu au chapitre 1 :

$$C(\xi, \psi) = \int \frac{C(\xi', 0)}{2\sqrt{\pi\psi}} \exp\left(-\frac{(\xi - \xi')^2}{4\psi}\right) d\xi'. \quad (5.18)$$

Un mélange est de manière similaire la somme de ses parties. Ainsi, la concentration de la lamelle unique après coalescence, est la somme des concentrations des deux lamelles qui la constituent, i.e. des deux lamelles présentes avant la coalescence :

$$C(\xi, \psi) = C_1(\xi, \psi) + C_2(\xi, \psi), \quad (5.19)$$

avec C , la concentration de la lamelle après coalescence, et C_1 , C_2 , les concentrations respectives des deux lamelles avant coalescence, qui se trouvent dans notre cas être les mêmes ($C_1 = C_2$). Nous obtenons donc : $C = 2C_1$.

Dans le cas $Da > 1$, c'est donc le mélange des réactifs qui limite le phénomène : il faut attendre que le cisaillement amène les réactifs en contact pour qu'ils réagissent.

$Da \sim 1$

Dans le cas où le nombre de Damköhler est proche de l'unité, nous avons $t_s \sim \tau$, les réactifs se mélangent et réagissent de façon concomitante. Nous présentons ici deux expériences : une première dont le nombre de Péclet est $Pe = 1211$, le temps de mélange

théorique construit sur s_0 est $t_{s,\text{théo}}(s_0) = 220$ s, le temps de mélange théorique construit sur δ_0 est $t_{s,\text{théo}}(\delta_0) = 70$ s, le temps de réaction est $\tau \sim 55$ s et le nombre de Damköhler construit sur δ_0 est $Da = 1.2$. La deuxième expérience possède le nombre de Péclet suivant : $Pe = 67$. Le temps de mélange théorique construit sur s_0 est $t_{s,\text{théo}}(s_0) = 760$ s, le temps de mélange théorique construit sur δ_0 est $t_{s,\text{théo}}(\delta_0) = 21$ s, le temps de réaction est $\tau \sim 40$ s et le nombre de Damköhler construit sur δ_0 est $Da = 0.52$.

Sur la figure 5.13 nous représentons huit images successives du cisaillement d'un blob d'une solution de A dans la cellule remplie de solution de B. Initialement ($\gamma t = 0$), le

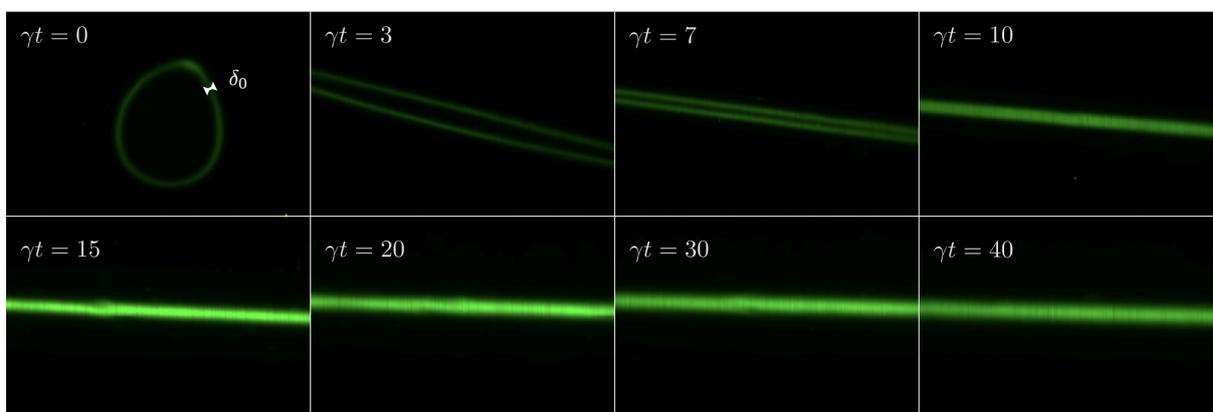


FIGURE 5.13 – Images successives d'un blob de A dans une cellule remplie de B, soumis à un cisaillement à $Pe = 3090$. Le nombre de Damköhler est : $Da = 0.52$. $C_{A0} = 3 \times 10^{-5}$ mol \cdot l $^{-1}$ et $C_{B0} = 3 \times 10^{-2}$ mol \cdot l $^{-1}$.

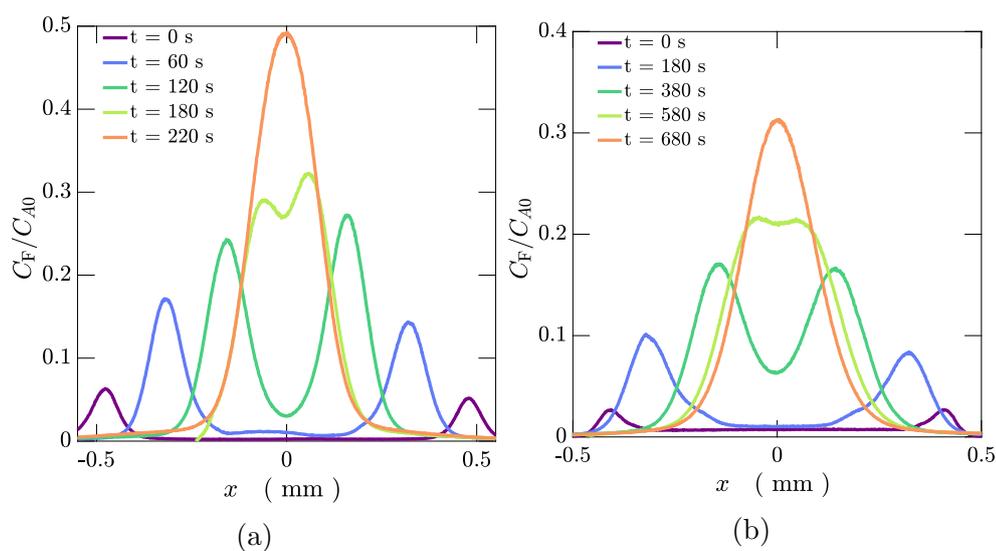


FIGURE 5.14 – a) Profils de concentration en F à différents temps, pour $Da = 1.2$. b) Profils de concentration en F à différents temps, pour $Da = 0.52$.

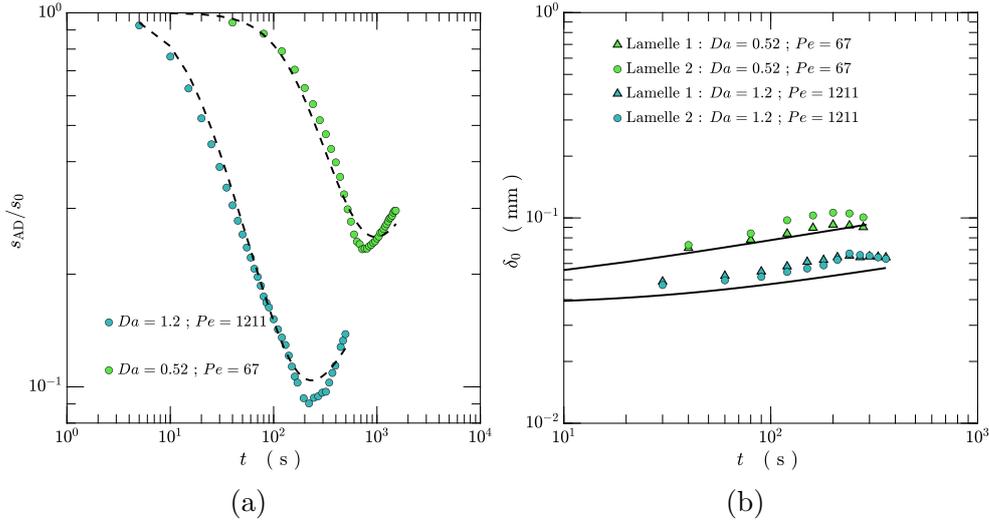


FIGURE 5.15 – a) Évolution de la dimension transverse du blob s_{AD}/s_0 en fonction du temps pour deux expériences à $Da \sim 1$. Les lignes en pointillés noirs représentent la solution théorique 5.4 correspondant à chaque expérience. b) Évolution de la largeur des deux lamelles du blob, avant qu’elles ne fusionnent, en fonction du temps pour deux expériences à $Da \sim 1$. Le trait plein noir correspond à l’équation 5.20 : $\delta_* = \delta_0 Da^{-1/3}$.

blob revêt un aspect similaire au cas $Da > 1$: la réaction survient aux lieux de contact entre A et B, soient les bords du blob. Le cisaillement est initié, et le blob se déforme symétriquement en deux lamelles qui finissent par se rencontrer et coalescer pour n’en former qu’une seule jusqu’à la fin de l’expérience. À la fin de l’expérience ($\gamma t = 40$), la lamelle semble plus large et ne commence à diffuser que lorsque $\gamma t = 15$. Concernant la concentration maximale en F, correspondant à la fluorescence maximale sur les clichés, nous observons qualitativement les mêmes phénomènes que dans le cas précédent : la fluorescence augmente fortement lorsque les deux lamelles coalescent, avant de diminuer en fin d’expérience. En revanche, le début diffère en ceci que la fluorescence maximale observée ne reste pas constante mais semble augmenter. Cette augmentation reste néanmoins plus lente que celle observée durant le phénomène de coalescence.

La dimension transverse du blob au cours du temps est représentée sur la figure 5.15a, ainsi que la solution issue de l’expression 5.4 pour deux expériences. Nous constatons que les points expérimentaux sont bien ajustés par la solution théorique excepté au niveau du palier, où les données expérimentales font apparaître une diminution de la largeur du blob plus marquée que celle prévue par la théorie. Cependant, la diminution par advection et l’élargissement par diffusion moléculaire sont présents et s’articulent autour des temps de mélange expérimentaux $t_{s,\text{expé}}(s_0) = 216$ s et $t_{s,\text{expé}}(s_0) = 800$ s, similaires aux temps de mélange théoriques calculés, $t_{s,\text{théo}}(s_0) = 220$ s et $t_{s,\text{théo}}(s_0) = 760$ s. Nous représentons également sur la figure 5.15b, l’évolution des largeurs des deux lamelles du blob, avant qu’elles ne fusionnent, en fonction du temps, ainsi que l’expression théorique explicitée dans le chapitre 3, qui décrit le comportement de la largeur de la zone de réaction dans un front entre A et B. Pour rappel, cette largeur est appelée δ_* et s’exprime de la manière suivant :

$$\delta_* = \delta Da^{-1/3}, \quad (5.20)$$

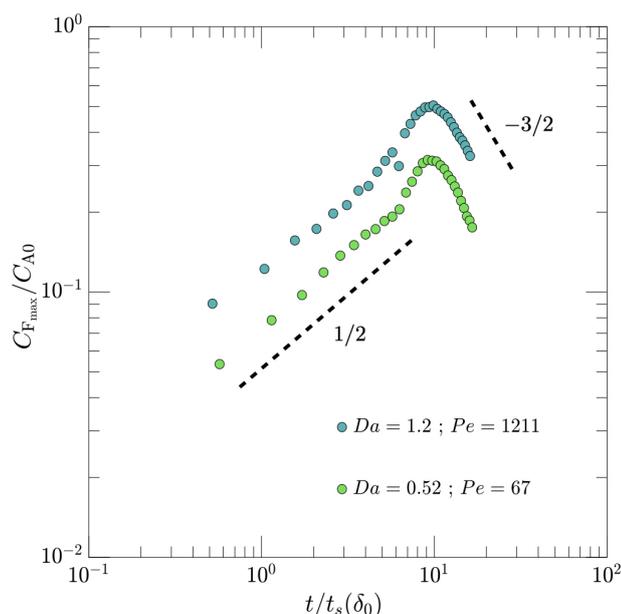


FIGURE 5.16 – Évolution de la concentration maximale en F en fonction du temps divisé par le temps de mélange $t_s(\delta_0)$ pour deux expériences à $Da \sim 1$.

avec $Da = (\delta^2)/(D_F\tau)$, et $\delta = \sqrt{\delta_0 + 4D_F t}$. L'évolution de δ_* (en trait plein noir sur la figure 5.15b), s'ajuste bien sur les données expérimentales et montre que la largeur des lamelles évolue comme $t^{1/6}$. La croissance de δ_0 semble évoluer comme le lieu de production chimique et non pas comme un front de diffusion, or cette zone de production, nous ne pouvons pas l'observer, ce sont les fronts de diffusion que nous pouvons observer et quantifier.

Les figures 5.14a et 5.14b représentent les profils de concentration en F transverses, tandis que la figure 5.16 représente l'évolution de la concentration maximale en F en fonction du temps ainsi qu'en fonction du temps divisé par le temps de mélange $t_s(\delta_0)$. Nous constatons que la concentration maximale en F avant que les deux lamelles ne coalescent augmente de façon monotone en $t^{1/2}$. Une fois réunies, la concentration maximale de la lamelle résultante est égale à l'addition des concentrations maximales des deux lamelles avant leur rencontre, suivant le même mécanisme que décrit précédemment. La diminution de la concentration maximale en fin d'expérience est également observée sur ces figures et survient de façon similaire pour un temps supérieur au temps de mélange, $t > t_s(s_0)$. L'explication de cette diminution est rigoureusement la même que pour le cas $Da > 1$: la diffusion moléculaire devient prédominante une fois le temps de mélange passé.

La première phase de croissance en $t^{1/2}$ n'est pas sans rappeler le régime à $\tau_m \ll 1$ décrit dans le paragraphe 5.3.1. En effet, tout se passe ici comme si les flux d'alimentation étaient constants et indépendants du taux d'étirement. Nous pourrions donc penser que le flux de conversion initial à peu près constant fixé par cette échelle caractéristique d'attente de lancement de l'expérience, à savoir δ_0 , est la valeur du flux qu'il faut prendre en compte. Cependant, nous avons observé que δ_0 ne reste pas constant mais évolue comme $t^{1/6}$, ce qui de façon similaire au cas $Da > 1$, n'est pas entièrement compatible avec notre raisonnement.

$Da < 1$

Dans le cas où le nombre de Damköhler est inférieur à l'unité, nous avons $t_s < \tau$, la réaction a lieu après que les réactifs se soient mélangés. Nous présentons ici deux expériences : une première dont le nombre de Péclet est $Pe = 7720$, le temps de mélange théorique construit sur s_0 $t_{s,\text{théo}}(s_0) = 64$ s le temps de mélange théorique construit sur δ_0 $t_{s,\text{théo}}(\delta_0) = 20$ s, le temps de réaction $\tau = 100$ s et le nombre de Damköhler construit sur δ_0 est $Da = 0.2$; et une deuxième dont le nombre de Péclet est $Pe = 68041$, le temps de mélange théorique construit sur s_0 $t_{s,\text{théo}}(s_0) = 15$ s, le temps de réaction $\tau = 100$ s et le nombre de Damköhler $Da = 0.15$, ici il n'y a pas de δ_0 car la réaction est trop lente pour qu'il y ait production de F à $t = 0$.

La figure 5.17 représente les images issue d'une expérience à $Da < 1$, avec $Da = 0.15$. Initialement ($t = 0$ s), nous n'observons aucun signal de fluorescence, la réaction n'a pas encore eu lieu. La fluorescence ne commence à apparaître qu'à partir de $\gamma t = 20$, alors que les bords du blob ont déjà fusionné. Par la suite, la fluorescence augmente avant de diminuer en fin d'expérience.

La figure 5.18a représente la dimension transverse du blob pour les deux expériences

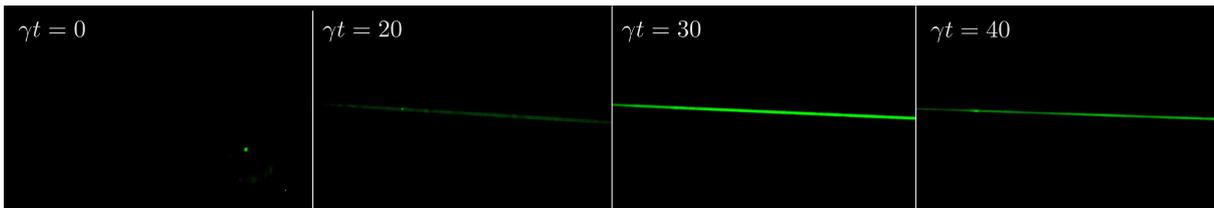


FIGURE 5.17 – Images successives d'un blob de A dans une cellule remplie de B, soumis à un cisaillement à $Pe = 68041$. Le nombre de Damköhler est : $Da = 0.15$.

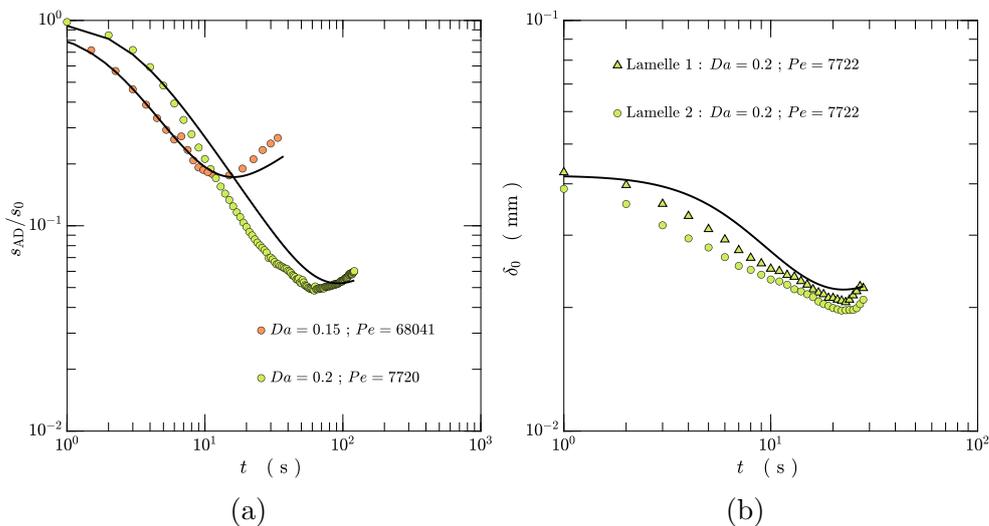


FIGURE 5.18 – a) Évolution de la dimension transverse du blob s_{AD}/s_0 en fonction du temps pour deux expériences à $Da < 1$. Les lignes noires représentent la solution théorique 5.4 correspondant à chaque expérience. b) Évolution de la largeur des deux lamelles du blob, avant qu'elles ne fusionnent, en fonction du temps pour une expériences à $Da = 0.2$. Le trait plein noir correspond à la solution théorique 5.4 construit sur δ_0 .

considérées ainsi que les solutions issues de l'expression 5.4 appliquées à chaque jeu de données expérimentales. La cinématique est bien renseignée puisque les points expérimentaux sont très bien ajustés par les solutions théoriques. En outre, les temps de mélange mesurés sont du même ordre de grandeur que ceux calculés théoriquement : $t_{s,\text{expé}}(s_0) = 57$ s et $t_{s,\text{expé}}(\delta_0) = 12$ s à comparer respectivement avec $t_{s,\text{théo}}(s_0) = 64$ s et $t_{s,\text{théo}}(\delta_0) = 15$ s.

Dans le même esprit que précédemment, nous traçons sur la figure 5.18b la largeurs des deux lamelles isolées de l'expérience à $Da = 0.2$. L'autre expérience n'y est pas représentée car initialement, le blob ne fluoresce pas en son pourtour, la réaction n'a pas encore eu lieu. Le comportement observé des lamelles n'est pas sans rappeler le comportement de $s(t)$, la largeur du blob entier. Pour vérifier cela, nous traçons l'expression cinématique d'une lamelle de largeur initiale $\delta_0(0)$ dans un champ de cisaillement sur la figure 5.18b et nous remarquons que la dynamique de déformation de la lamelle est bien ajustée par cette courbe. Nous nous trouvons dans la situation où la vitesse de réaction est grande devant le temps de mélange t_s , qu'il soit construit sur s_0 ou sur δ_0 (resp. $t_s(s_0) = 64$ s et $t_s(\delta_0) = 20$ s), cela implique que le comportement des lamelles suit un comportement de type scalaire passif. En effet, lors de l'injection et notamment du retrait de l'aiguille, une fine couche de cisaillement est créée entre les deux réactifs, favorisant ainsi le mélange de A et de B et créant ce front de réaction fluorescent autour du blob. Cependant, dans la situation présente la réaction est trop lente pour créer du produit au début du cisaillement, le front créé est semblable à une goutte de scalaire passif déposée dans un écoulement cisailé : la lamelle commence par diminuer en largeur par compression puis à s'élargir par diffusion après avoir passé le temps de mélange construit sur δ_0 .

La cinématique étudiée, nous nous intéressons aux concentrations. Les figures 5.19a et 5.19b représentent les profils de concentration transverse pour les deux expériences considérées. Les deux figures mettent en évidence des comportements différents : la figure 5.19a débute par une diminution de la concentration maximale des deux lamelles qui augmente ensuite lorsque les deux lamelles ont fusionnées en une seule. La figure 5.19b, quant à elle, montre très nettement l'absence de réaction en début de cisaillement puisqu'aucune concentration en F n'est mesurée avant que les bords du blobs ne se soient déjà rassemblés. Nous reportons sur la figure 5.20 les concentrations maximales en F correspondant aux deux expériences. Nous constatons dans le cas $Da = 0.15$ que la réaction met un certain temps à se déclencher (~ 10 s), avant d'augmenter linéairement. Dans le cas où $Da = 0.2$, $C_{F_{\max}}$ décroît initialement avant d'augmenter linéairement. Dans les deux expériences, la concentration maximale en fin d'expérience décroît suivant une pente proche de $-3/2$, même si le nombre de points expérimentaux n'est pas assez important pour confirmer cette pente. L'augmentation linéaire de la concentration maximale découle directement du régime dans lequel nous nous trouvons. Dans le cas $Da < 1$, les réactifs ont le temps de se mélanger avant que la réaction ne s'installe, nous nous situons dans un cas analogue au chapitre 2, où A et B étaient pré-mélangés pour étudier la cinétique. Dans ces conditions, la concentration maximale en produit s'exprime de la manière suivante :

$$C_{F_{\max}} = C_{A0} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right). \quad (5.21)$$

Aux temps courts, l'équation 5.21, devient : $C_{F_{\max}} \sim C_{A0}(t/\tau)$, d'où le caractère linéaire de l'augmentation de $C_{F_{\max}}$. Pour le cas $Da = 0.2$, l'injection du blob a créé un rond de réaction en A et B et du produit F a été créé. Cependant, lorsque le cisaillement débute, la

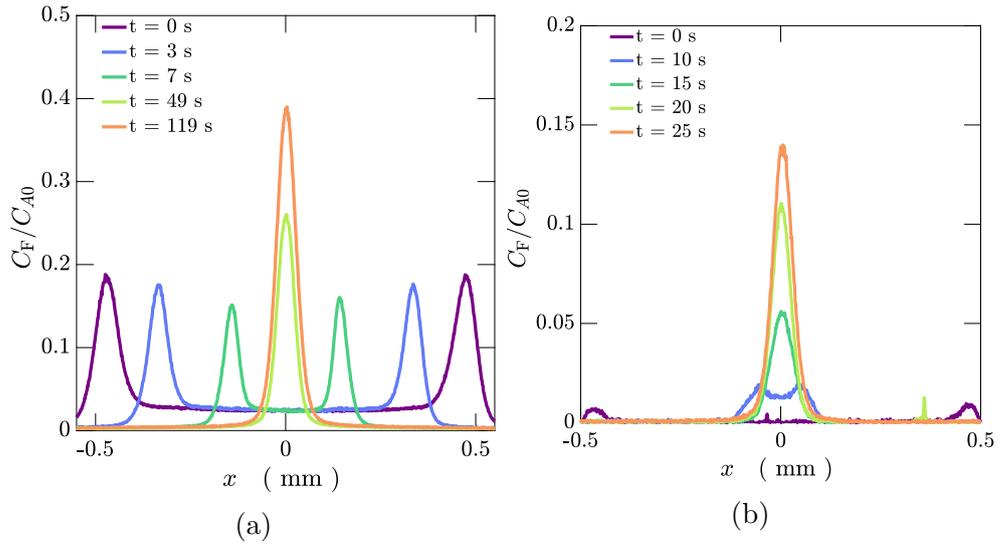


FIGURE 5.19 – a) Profils de concentration en F à différents temps, pour $Da = 0.2$. b) Profils de concentration en F à différents temps, pour $Da = 0.15$.

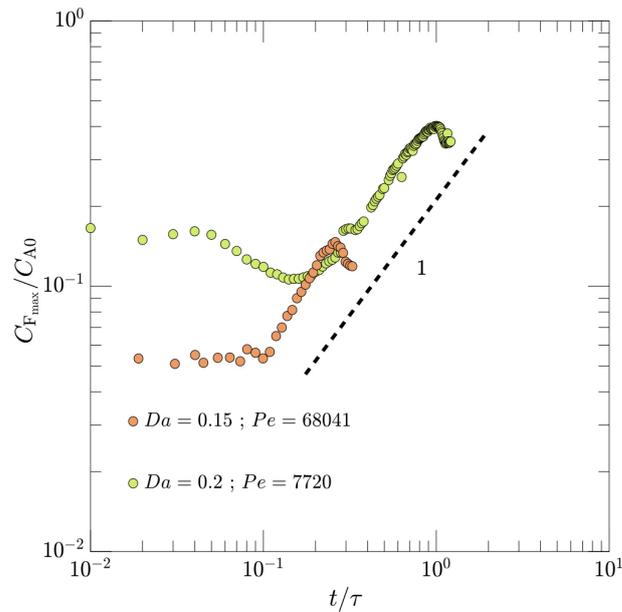


FIGURE 5.20 – Évolution de la concentration maximale en F en fonction du temps divisé par le temps de réaction τ pour deux expériences à $Da < 1$.

réaction n'est pas assez rapide pour créer immédiatement du produit F et le comportement du front de réaction créé peut être assimilé à du scalaire passif : la concentration maximale décroît par diffusion moléculaire avant d'augmenter lorsque suffisamment de temps a passé et que la réaction opère.

À la fin des deux expériences, $C_{F_{\max}}$ diminue alors que dans le cas $Da = 0.15$, le temps de réaction τ n'est pas encore atteint, cela signifie simplement que le produit continue d'être créé en t mais que la diffusion est plus efficace ($t^{-3/2}$), il en résulte donc une baisse de la concentration maximale.

5.3.3 Résumé des résultats obtenus

Résumons les résultats obtenus pour les trois régimes. La figure 5.21 représente sur la même figure trois courbes de $C_{F_{\max}}$ présentées précédemment. Nous ne représentons pas les six expérience dans un souci de clarté, pour ne pas surcharger les graphiques. On y observe clairement les différences de comportement selon le régime considéré. Les deux courbes $Da > 1$ et $Da \sim 1$ mettent bien en évidence l'augmentation d'un facteur deux lors de la coalescence des lamelles du blob. Nous pouvons également observer que la concentration maximale en F pour $Da < 1$ reste systématiquement inférieure aux deux autres, la réaction pour ce cas étant plus lente, F est créé beaucoup moins vite que dans les deux cas précédents et n'atteint donc pas les mêmes concentrations.

Nous traçons également sur la figure 5.22 les masses de produit F créées au cours du temps pour les trois expériences précédentes. La masse de produit créée est divisée par la masse de réactif A initiale ($M_{A0} \sim s_0^2 C_{A0}$).

Nous constatons sur la figure 5.22, des comportements différents. Dans le cas $Da < 1$, il n'y initialement aucune formation de produit, car la réaction n'a pas encore été initiée, ce qui n'est pas le cas pour les deux autres courbes. Nous pouvons noter à ce propos que la masse de produit créée est initialement plus élevée dans le cas $Da > 1$ que dans le cas $Da \sim 1$: la réaction étant plus rapide dans ce premier cas, sur le premier cliché, la réaction a créé plus de produit que dans le second cas. Enfin, nous pouvons observer également que la masse de produit créée dans le cas $Da < 1$, est nettement moins importante que dans les deux autres cas, ce qui est dû encore une fois à la faible vitesse de réaction.

De façon plus quantitative, nous avons tracé les pentes correspondantes aux différentes courbes. La masse de produit créée et la concentration maximale de F sont deux quantités

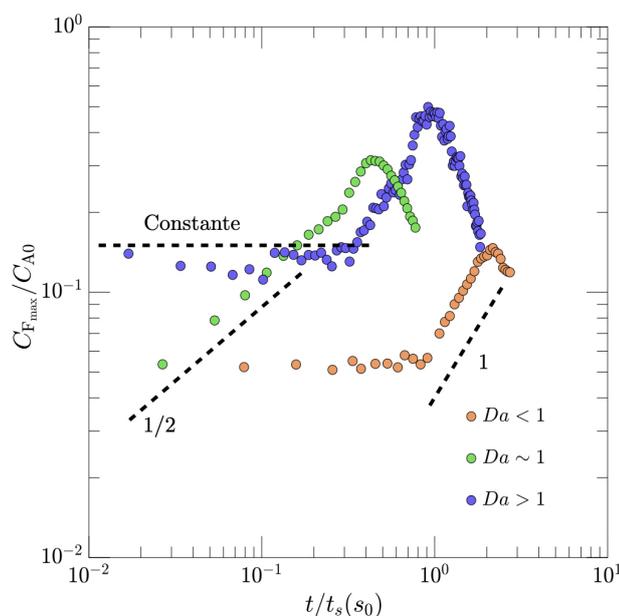


FIGURE 5.21 – Évolution de la concentration maximale en F en fonction du temps divisé par le temps de mélange t_s , pour trois nombres de Damköhler différents : $Da = 12$ (\bullet), $Da = 1.9$ (\bullet), $Da = 0.15$ (\bullet).

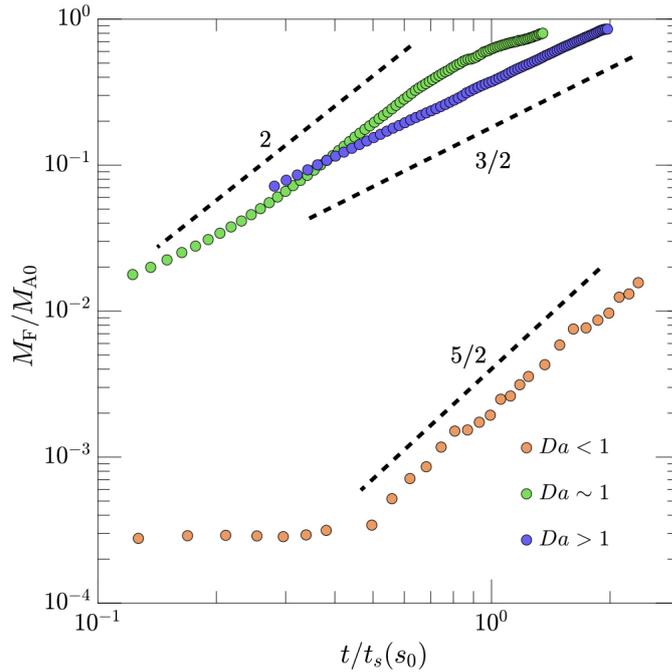


FIGURE 5.22 – Évolution de la masse de produit F créée en fonction du temps divisée par le temps de mélange t_s , pour trois nombres de Damköhler différents : $Da = 12$ (●), $Da = 1.9$ (●), $Da = 0.15$ (●).

reliées de la manière suivante :

$$M_F(t) = l(t) \times s(t) \times C_{F_{\max}}(t), \quad (5.22)$$

avec $s(t)$ la dimension transverse du blob, et $l(t)$ sa dimension longitudinale. Nous avons vu que $s(t) \sim \sqrt{Dt}$ et $l(t) \sim s_0 \gamma t$, dans la limite où nous nous situons au-delà du temps de mélange, ce qui n'est pas toujours le cas comme nous l'avons vu. Les pentes trouvées sur la figure 5.22 sont cohérentes avec l'expression 5.22, dans le cas où $t > t_s$. Ce que nous constatons, c'est que la pente la plus élevée est obtenue dans le cas $Da > 1$, i.e. dans le cas où le mélange a opéré avant que la réaction n'advienne, tandis que la pente la moins élevée correspond au cas $Da < 1$, i.e. lorsque la réaction n'est initiée qu'au moment où le mélange amène les réactifs en contact. L'efficacité de la production de produit est donc renforcée si les réactifs sont pré-mélangés : le mélange accélère la production chimique.

Dans les trois régimes étudiés, nous comprenons bien l'évolution de la concentration maximale en produit, en revanche, dans les cas $Da > 1$ et $Da = 1$, l'évolution de la zone de diffusion initiale δ_0 est moins bien comprise. Les conditions expérimentales ne nous permettent pas d'obtenir un contact idéal entre A et B à $t = 0$: il nous faut retirer l'aiguille d'injection, boucher le trou d'injection et enclencher le cisaillement, la caméra et l'obturateur. Toutes ces manipulations prennent du temps, temps pendant lequel A et B commencent à s'interpénétrer et à réagir. En outre, le retrait de l'aiguille induit sans doute un mouvement de cisaillement qui peut alors améliorer le mélange entre A et B. Le $t = 0$ considéré n'est donc pas le vrai $t = 0$ de mise en contact de A et B.

L'étude conjointe d'un cisaillement simple passif et réactif a permis de mettre en évidence l'intérêt d'utiliser une réaction chimique pour étudier le mélange. En effet, l'apparition de la fluorescence, qui reflète l'apparition du produit F, est directement corrélée au mélange des réactifs. Si A et B ne sont pas correctement mélangés, la fluorescence n'apparaît pas de façon homogène dans le milieu, ce qui signifie donc que le mélange entre A et B ne s'est pas fait de manière efficace. Ce chapitre a également permis de discuter de l'évolution des équations d'advection-diffusion en présence d'une source. Plutôt que de s'attaquer directement aux équations de réaction-diffusion-réaction présentées dans le chapitre 1, dans lesquelles se trouve un terme non linéaire $kC_A C_B$, l'approche envisagée se veut différente puisque nous avons traité les flux d'entrée des réactifs dans la zone de réaction. Cette approche nous a permis d'adapter le formalisme de la transformation de Ranz au mélange réactif et de dégager des lois de comportement des concentrations en réactifs et produits.

CHAPITRE 6

ÉTIREMENTS ALÉATOIRES EN PRÉSENCE DE RÉACTIONS CHIMIQUES

Nous poursuivons dans ce chapitre l'exploration du mélange réactif dans une expérience 2D, qui consiste à agiter une ou deux gouttes de réactifs avec une tige dans une fine couche d'un fluide très visqueux, par un protocole bidimensionnel quasi périodique, le tout effectué en milieu confiné. Les conséquences d'un confinement inhérent, ou imposé, sont qu'une lamelle se chevauchera inévitablement avec elle-même et que les niveaux de concentrations le long de cette lamelle ne seront alors plus ceux d'une trajectoire individuelle mais résulteront de l'interaction avec les parties voisines de la lamelle.

Comprendre comment les corrélations se produisent dans un système confiné, et comment elles déterminent l'avenir du système lui-même est donc un aspect essentiel de la physique du mélange. À travers différentes configurations impliquant un mélange aléatoire des réactifs A et B, nous nous proposons de mener une discussion au niveau des distributions de concentrations elles-mêmes, en se demandant comment la présence, ou l'absence d'une réaction chimique modifie la construction des lois de distributions.

Pour répondre à ces questionnement, nous présentons dans un premier temps le dispositif expérimental employé, tout en discutant brièvement du phénomène de coalescence en milieu confiné (§6.1). Nous étudierons dans un deuxième temps l'influence de la réaction chimique au cours de processus de mélange (§6.2) et une fois que celui-ci est achevé (§6.3) dans le cas où celle-ci est rapide. Puis nous conclurons par les mêmes études mais pour une réaction chimique au temps de réaction plus élevé (§6.4).

6.1 Méthodes expérimentales

6.1.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental employé est représenté sur la figure 6.1. Il s'agit d'une boîte de pétri en verre de 9 cm de diamètre et de 1.5 cm de hauteur, éclairée en volume à l'aide d'un laser argon émettant deux longueurs d'onde, 488 nm et 514 nm. Le faisceau

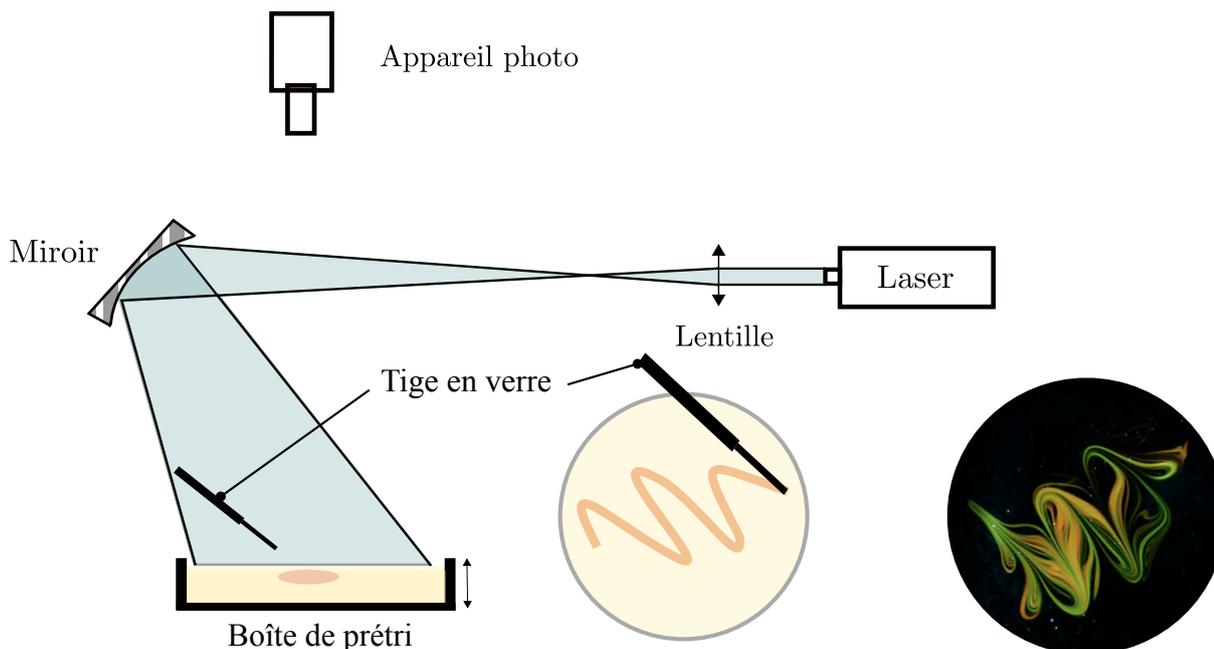


FIGURE 6.1 – Dispositif expérimental consistant en une boîte de pétri éclairée par un laser. L'image sur fond noire à droite est un exemple d'image obtenue grâce à ce dispositif.

laser émis traverse une lentille convergente de focale $f_0 = 5$ cm afin de l'agrandir avant qu'il ne soit réfléchi par un miroir concave. On appose sur le miroir un objet diffusant (en l'occurrence du papier optique) afin d'éviter les tavelures. De cette manière, la boîte de pétri est illuminée en volume de façon homogène. Un appareil photo, 8 bits couleur, est placé à la verticale de la cellule afin de filmer en vue de dessus. Pour obtenir un contraste optimal, la cellule est surélevée par rapport à un papier noir absorbant : la lumière du laser traverse la boîte de pétri et n'est que très peu réfléchi par le papier noir qui se situe à distance de la cellule, assurant ainsi un fond dont le niveau de gris est proche de zéro.

Les solutions introduites dans la boîte de pétri sont préparées dans un mélange aqueux d'huile Ucon dont la fraction volumique en huile Ucon est de 50%, ce qui correspond à une viscosité $\eta = 8 \times 10^{-1}$ Pa \cdot s dans les solutions utilisées. On utilise des solutions visqueuses pour prévenir l'apparition d'instabilités dépendantes du temps, ainsi que pour diminuer les risques de mouvements de convection à l'intérieur de la boîte de pétri. À cette viscosité, les coefficients de diffusion sont $D_{A/F} = 1 \times 10^{-11}$ m² \cdot s⁻¹ pour la fluorescéine et la fluorescéine, $D_B = 4 \times 10^{-11}$ m² \cdot s⁻¹ pour le ferricyanure de potassium, et $D_R = 2.9 \times 10^{-11}$ m² \cdot s⁻¹ pour la rhodamine [94]. La température et le pH sont maintenus constants pendant toute la durée des expériences : $T = 23^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 12$.

La rhodamine est employée pour les mêmes raisons citées dans le chapitre 4 : les solutions de rhodamine, en tant que scalaire passif, permettent d'obtenir une mesure du mélange en l'absence de réaction. Après chaque série d'expériences, un étalonnage de la fluorescéine et de la rhodamine est effectué dans les mêmes conditions expérimentales, afin de pouvoir convertir par la suite les niveaux de gris en concentrations molaires. La figure 6.2 représente les images obtenues pour l'étalonnage d'une solution de fluorescéine seule ainsi que pour un mélange de rhodamine et de fluorescéine. Pour chaque image nous avons extrait les composantes rouge et verte. Nous commençons par étalonner la fluorescéine en

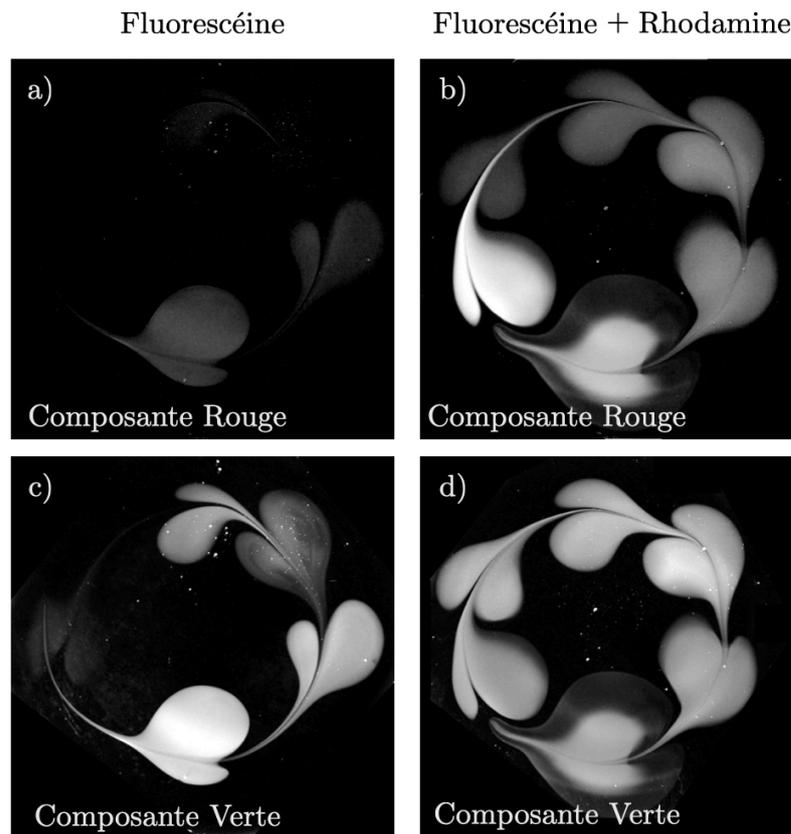


FIGURE 6.2 – a) Étalonnage de la fluorescéine à différentes concentrations, composante rouge : nous remarquons que la fluorescéine n’émet pas dans le rouge sauf lorsqu’elle se trouve en solution très concentrée ($C_F > 1.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). b) Étalonnage d’une solution de rhodamine et de fluorescéine à différentes concentrations en rhodamine, composante rouge : plus la rhodamine est concentrée et plus le signal de rouge est fort. c) Étalonnage de la fluorescéine à différentes concentrations, composante verte : plus la fluorescéine est concentrée et plus le signal de vert est fort. d) Étalonnage d’une solution de rhodamine et de fluorescéine à différentes concentrations en rhodamine, composante verte : nous remarquons que changer la concentration en rhodamine ne modifie pas le signal vert de l’image puisque nous pouvons voir que les niveaux de verts sont quasiment les mêmes pour tous les motifs.

déposant dans la boîte de pétri remplie du mélange aqueux de Ucon employée dans les expériences, six gouttes de solution de fluorescéine à six concentrations différentes. À l’aide d’une tige en verre, nous étirons ces gouttes afin de se situer dans les mêmes conditions que les expériences réalisées par la suite : nous obtenons l’image représentée en insert sur la figure 6.3a. À partir de cette image, nous obtenons la courbe de correspondance entre les niveaux de vert et la concentration en fluorescéine qui est représentée sur la figure 6.3a. Cette courbe est fortement non linéaire aux hauts niveaux de vert, cette caractéristique propre à l’appareil photo utilisé nous donne une restriction forte quant à la concentration en fluorescéine à employer : en effet, lorsqu’on dépasse le niveau 180, une petite variation dans les niveaux de vert, se traduit par une forte variation dans l’espace des concentrations. Le problème est que nous avons également besoin de mesurer les faibles concentrations

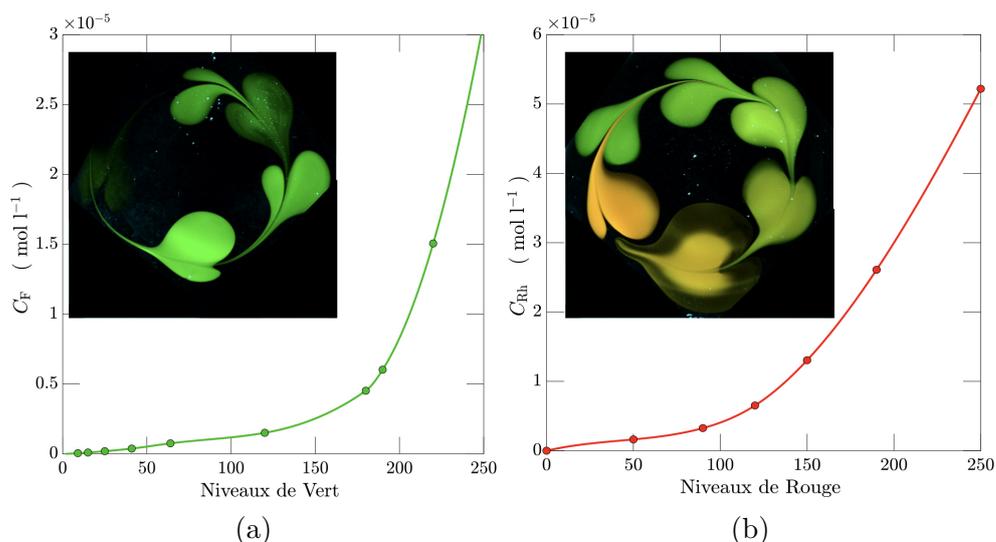


FIGURE 6.3 – a) Courbe d'étalonnage de la fluorescéine, avec en insert la photo utilisée pour la réaliser. b) Courbe d'étalonnage de la rhodamine en présence de fluorescéine, avec en insert la photo utilisée pour la réaliser.

en fluorescéine, nous ne pouvons donc pas baisser outre mesure l'exposition de l'appareil photo. Toute la plage des niveaux de vert ne peut donc pas être employée, et au-delà du niveau 200, nous considérons que les images ne sont pas traitables pour ne pas risquer d'obtenir des mesures faussées.

Nous étalonnons enfin la rhodamine en présence de fluorescéine en procédant de la même manière mais en déposant cette fois-ci six gouttes d'un mélange de solutions de rhodamine et de fluorescéine. Dans ces solutions, la concentration en fluorescéine est maintenue constante, tandis que celle de la rhodamine varie entre chaque goutte. Nous obtenons l'image présentée en insert de la figure 6.3b, à partir de laquelle la courbe d'étalonnage de la figure 6.3b est tracée. De la même manière, la courbe présente une forte non linéarité pour les forts niveaux de rouge. Cependant, dans cette situation, cette caractéristique est moins gênante puisque nous savons à l'avance quel sera la plus forte concentration en rhodamine dans nos expériences qui correspond à la concentration en rhodamine initialement introduite.

Quatre configurations sont réalisées comme représentées sur la figure 6.4. La première consiste en une goutte de réactif A et de rhodamine posée au centre de la boîte de pétri remplie avec de réactif B, dans la deuxième configuration le réactif A et le réactif sont inversés. Pour les configuration 3 et 4, la boîte de pétri est remplie au préalable avec le mélange aqueux de Ucon oil, sans ajout de réactif : dans la configuration 3, une goutte de A est accolées à une goutte de B, tandis que dans la configuration 4, une goutte de A est entourée par une goutte de B. Dans ces deux dernier cas, la rhodamine est ajoutée à la solution de A. Les gouttes mentionnées ont un volume de 0.5 ml, tandis que la boîte de pétri est remplie avec 40 ml de solution, ce qui correspond à une épaisseur de liquide de 1.6 mm. Les concentrations initiales en rhodamine et de fluorescine restent fixes pour toutes les expériences : $C_{Rh0} = 4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot l^{-1}$ et $C_{A0} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot l^{-1}$. En revanche, pour deux concentrations en B sont utilisées : $C_{B0} = 1.5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot l^{-1}$ et $C_{B0} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}$.

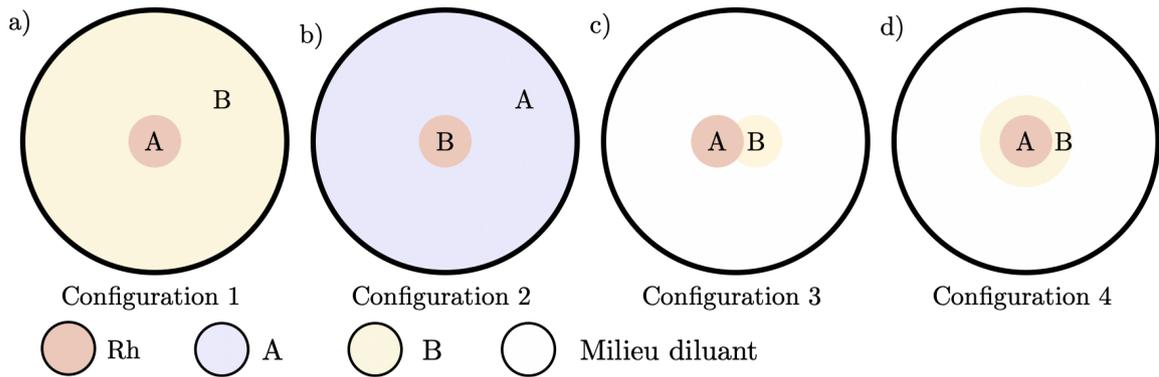


FIGURE 6.4 – Quatre configurations expérimentales entre A et B explorées dans ce chapitre.

Une fois les gouttes déposées sur le substrat, à l'aide d'une tige en verre, un certain nombre de coupes parallèles sont effectuées dans une direction, puis le même nombre à angle droit, cette opération définit un cycle. Les cycles sont répétés de manière itérative, et procèdent ainsi le mélange vers l'uniformité. L'appareil photo est déclenché quelques secondes avant de commencer le protocole d'étirement et est laissé en marche plusieurs minutes après la fin des cycles effectués.

Pour chaque configuration, plusieurs expériences sont réalisées en effectuant de un à dix cycles. Nous nous intéressons ensuite à la forme des distributions de concentrations du scalaire passif (i.e. la rhodamine) et du produit réactif (i.e. la fluorescéine) entre chaque cycle, ainsi qu'une fois que l'agitation avec le bâton a été stoppée. Selon le nombre de cycles effectués et la configuration étudiée, les distributions sont réalisées en prenant en compte le motif intégral ou bien en ne considérant qu'une partie du motif, ce qui permet d'obtenir des distributions plus propres. Dans ce dernier cas, nous nous assurons systématiquement que la concentration moyenne en scalaire passif reste constante au cours du temps. Une concentration moyenne constante signifie que la quantité de fluide diluant incorporée pendant le mélange avec la tige en verre reste négligeable, dans le cas des configurations trois et quatre cette vérification est primordiale car nous cherchons à étudier le mélange entre A et B et non pas la dilution de ces deux réactifs dans le fluide environnant.

6.1.2 Distributions de concentrations en milieu confiné

Dans la plupart des cas où il y a une opération de mélange, ce n'est pas la concentration moyenne du mélange ($\langle C \rangle$) qui est intéressante, ni même l'écart-type de la moyenne ($\langle C^2 \rangle - \langle C \rangle^2$ [101], mais plutôt la probabilité d'un événement de concentration extrême, ce qui nous amène à nous concentrer sur la distribution de la concentration du mélange $P(C)$, également appelée fonction de densité de probabilité, telle que $P(C)dC$ est la probabilité de trouver dans le mélange un niveau de concentration entre C et $C + dC$, de sorte que $\int P(C)dC = 1$

Dans le chapitre 5, nous avons étudié la déformation d'une goutte de colorant se déformant sous l'action d'un étirement constant en une lamelle solitaire, illustrant ainsi parfaitement le rôle de la cinématique de l'écoulement qui a pour effet d'affecter le pro-

blème de convection-diffusion et détermine un temps de mélange. Au-delà de ce temps, la lamelle a une largeur transversale qui reste constante ou qui augmente lentement, équilibrant l'élargissement diffusif et la compression du substrat, tandis que ses dimensions étirées continuent à s'étendre. En ajoutant une réaction chimique au problème, nous avons observé que la coalescence de deux lamelles initialement isolées de concentration respective C_1 et C_2 , forment une lamelle unique de concentration :

$$C = C_1 + C_2. \quad (6.1)$$

Cette addition des concentrations, conséquence directe de la linéarité de l'équation de Fourier, montre que le mélange peut être interprété comme la somme de ses sous-parties. Pour une grande variété de protocoles de mélange où les lamelles sont étirées de manière à se chevaucher, il a été constaté que l'addition des concentrations de l'équation 6.1 se fait de manière aléatoire et se traduit dans l'espace des distributions par une convolution [102] :

$$P(C) = \int_{C=C_1+C_2} P_1(C_1)P_2(C_2)dC_2 = P_1 \otimes P_2. \quad (6.2)$$

Dans les mélanges à concentration moyenne constante, $P(C)$ est donnée asymptotiquement par une distribution Gamma :

$$P(x = C/\langle C \rangle) = \frac{n^n}{\Gamma(n)} x^{n-1} e^{-nx}, \quad (6.3)$$

où $\Gamma(n) = \int_0^\infty t^{n-1} e^{-t} dt$ est la fonction Gamma. La forme de la distribution est une représentation des ajouts microscopiques qui lui donnent naissance. Nous pouvons noter que lorsque $n \rightarrow \infty$, $p(x) \rightarrow \delta(x-1)$, ce qui traduit un mélange parfaitement homogène. Ainsi, n augmente avec le temps, ce qui se traduit par un écart type $\sigma^2 = 1/n$, qui diminue en temps : plus la distribution Gamma est resserrée autour de la valeur moyenne $\langle C \rangle$, et plus le processus de mélange est avancé. Cela permet également de donner une interprétation de n comme le nombre de fois qu'un filament isolé rencontre un autre filament pour restaurer la concentration moyenne.

Cette famille de distributions représente très bien l'étirement d'une goutte de colorant dans un milieu visqueux [9], ce qui représente notre objet d'étude dans ce chapitre, mais également le mélange dans un écoulement turbulent [103] et dans les milieux poreux faiblement hétérogènes [11].

6.2 Influence de la réaction chimique au cours du processus de mélange

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'influence de la réaction chimique sur les distributions de concentrations au cours du processus d'agitation. Pour cela, nous traçons les distributions de concentrations cycle après cycle pour les quatre configurations. La concentration en réactif B est $C_{B0} = 1.5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, le temps de réaction correspondant est $\tau \simeq 10 \text{ s}$. Pour chaque configurations nous confrontons systématiquement les distributions de concentrations en scalaire passif (i.e. rhodamine) et en produit formé (i.e. fluorescéine), les résultats obtenus grâce au traceur passif sont également comparés aux conclusions que l'on peut trouver dans les deux articles qui ont inspirés cette expériences [9, 104].

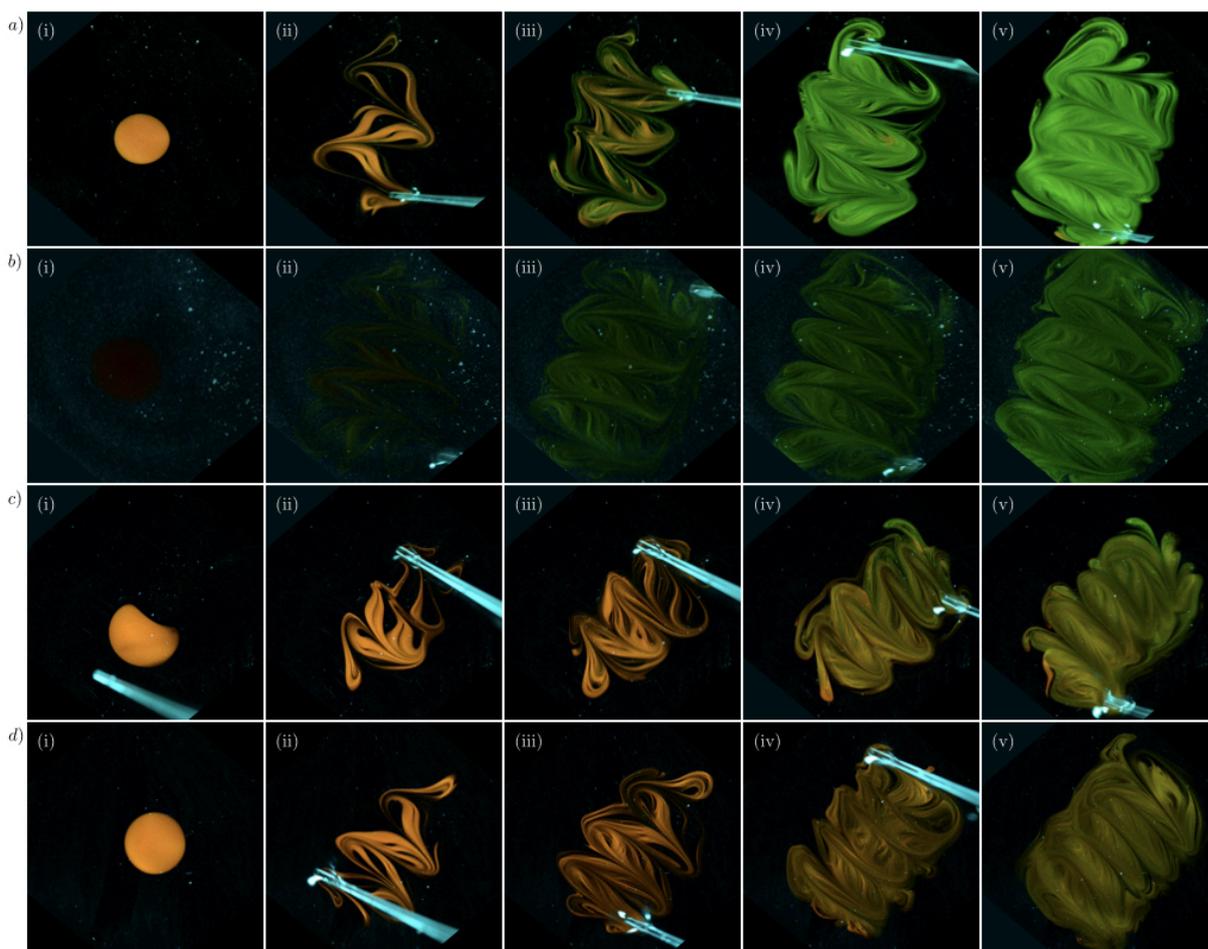


FIGURE 6.5 – Mélange réactif entre A et B dans un substrat visqueux par un protocole d’étirement répétitif et montré après 0, 1, 2, 4 et 6 cycles. Les quatre séries d’images a, b, c et d correspondent respectivement aux quatre configurations décrites en début de chapitre. Les conditions de prise de vue sont identiques pour les séries a, c et d, tandis que pour la série b, le temps d’ouverture a été diminué.

6.2.1 Observations

La figure 6.5 compare les résultats obtenus après 0, 1, 2, 4 et 6 cycles pour quatre situations initiales différentes. Les conditions de prise de vue sont identiques pour les séries a, c et d, cependant, le temps d’ouverture de la caméra a été diminué dans le cas de la série b pour éviter une saturation des niveaux de gris (notamment du canal vert). Pour cette configuration qui correspond à la configuration 2 de la figure 6.4, le signal du scalaire passif est trop faible pour être correctement exploité, nous ne traçons donc pas les distributions de concentrations en rhodamine pour cette situation.

La figure 6.5 permet une première observation qualitative quant à l’avancement du mélange avec les cycles dans le cas confondu des quatre configurations. En effet, lorsque seulement un cycle est opéré (ii), l’état de mélange entre A et B est très peu avancé, la concentration en rhodamine, traceur passif, ne semble pas avoir beaucoup diminué par rapport à sa concentration initiale. Le taux maximal d’étirement est obtenu pour les particules fluides proches de la trajectoire de la tige, tandis que le protocole laisse

des paquets de fluide presque non étirés qui conservent donc une concentration proche de la concentration initiale. Au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente, les particules fluides sont rassemblées dans le sillage de la tige et semblent coalescer ayant pour conséquence de rendre le mélange entre A et B de plus en plus homogène, comme observé au sixième cycle (v). Ainsi, après quelques cycles de mélange, les blobs initiaux se sont dispersés et se sont entremêlés dans un large sous-ensemble de la couche de substrat aqueux d'huile Ucon.

L'évolution de la réaction chimique entre A et B s'observe quant à elle, avec le niveau de fluorescence observé. Plus le nombre de cycles augmente et plus la fluorescence est élevée, signe que les réactifs A et B se sont interpénétrés et ont réagi. En effet, initialement A et B ne sont en contact qu'à travers la fine interface qu'est le contour de la goutte de F déposée dans la boîte de pétri. Lorsque nous agitons le milieu avec la tige de verre, cela a pour effet d'amener en contact les réactifs et d'accélérer le processus de diffusion en augmentant les gradients de concentrations, par le mécanisme étudié dans le chapitre 5. La réaction peut alors débiter, le produit F est créé de façon éparse et localisé dans un premier temps, puis de manière plus homogène à mesure que le nombre de cycles augmente. En effet, lorsque six cycles ont été opérés, nous constatons que le motif obtenu présente une forte homogénéité de fluorescence, en revanche, au deuxième cycles, la fluorescence est localisée sur certains filaments tandis que d'autres restent très concentrés en rhodamine et n'émettent que très peu ou pas de fluorescence (cf. image a)iii de la figure 6.5).

Nous pouvons comprendre cette observation dans un premier de temps de manière qualitative : la fluorescence est un marqueur de la présence de réaction chimique, or la production du produit F nécessite que les réactifs A et B soient en contact mais surtout diffusent de façon significative l'un à travers l'autre, i.e. que le temps de mélange ait été dépassé, ce qui implique une chute des concentrations maximales des réactifs. Ainsi, tant que la concentration maximale en rhodamine est conservée, la réaction ne peut pas avoir lieu, c'est pour cela que la fluorescence n'apparaît pas sur les filaments dont la concentration en rhodamine est élevée; en revanche, lorsque la concentration maximale en rhodamine baisse significativement, cela témoigne de l'enclenchement du processus de mélange dans les filaments concernés : A et B sont consommées pour créer F.

Une autre observation intéressante est la quantité de produit créée selon la configuration choisie. Les séries d'images a, c et d ont été réalisées dans les mêmes conditions d'éclairage et de prise de vue, tandis que la série b a été réalisée avec un temps d'exposition deux fois et demi moins important que les autres séries. Nous pouvons constater néanmoins que les configurations qui ont produit le moins de F au sixième cycle sont les configurations 3 et 4. Cela s'explique par le facteur de dilution subit par les gouttes déposées de A et B qui diffère suivant les configurations. Dans le cas de la configuration 1, une goutte de A est déposée dans un océan de B qui se trouve être mille fois plus concentré que A. La goutte de A est étirée et diluée, cependant la concentration en B est tellement importante que dès que A diffuse dans B, et inversement, F est directement produit à une vitesse proche du temps de réaction τ . De même, dans la configuration 2, c'est la concentration en A qui reste quasiment constante au cours de l'expérience, la concentration en B présente dans la goutte diminue par dilution, cependant la concentration reste suffisamment élevée pour que la réaction est lieu à une vitesse très proche du temps de réaction τ , en outre, le réactif A n'étant pas dilué, la concentration maximale en produit pouvant être atteinte est égale à la concentration initiale en A (C_{A0}), d'où la nécessité

de baisser le temps d'ouverture de la caméra pour ne pas saturer dans le canal vert. En revanche, dans les configurations A et B, les deux réactifs voient leurs concentrations diminuer cycle après cycle, ayant pour conséquence une production de F moins rapide (car C_B diminue) et dont la concentration maximale est moins importante (car C_A diminue).

6.2.2 Évolution des longueurs matérielles

Nous avons vu dans le chapitre précédent (cf. chapitre 5), que l'étirement des longueurs matérielles joue un rôle primordiale dans la détermination du temps de mélange t_s , d'où la nécessité de connaître les lois d'évolutions des longueurs matérielles.

Dans la situation présente, l'écoulement considéré est à faible nombre de Reynolds : $Re = us_0/\nu \sim 10^{-1}$, avec u la vitesse de déplacement de la tige ($u \sim 2.5 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), s_0 la taille de la tige ($s_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ m}$), et ν la viscosité cinématique du mélange aqueux de Ucon ($\nu = 7.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Le fluide est donc déformé par le passage de la tige sur une échelle qui est donnée par sa propre taille s_0 . La longueur des filaments obtenus est égale à la distance parcourue par la tige dans le milieu et l'on observe que la longueur nette du contour de la goutte déformée augmente proportionnellement au nombre de cycles [9] car :

$$\frac{L}{L_0} = 1 + \gamma t = 1 + \frac{ut}{s_0} \approx \frac{ut}{s_0}. \quad (6.4)$$

Les lignes matérielles augmentent donc linéairement avec le temps suivant une pente déterminée par la vitesse d'agitation de la tige ut . Le temps de mélange qui correspond au temps à partir duquel la concentration maximale de la goutte de colorant initie sa décroissance est donnée par :

$$t_s \sim \frac{1}{\gamma} Pe^{1/3} \quad (6.5)$$

$$t_s \sim \frac{1}{\gamma} \left(\frac{\gamma s_0^2}{D_F} \right)^{1/3}. \quad (6.6)$$

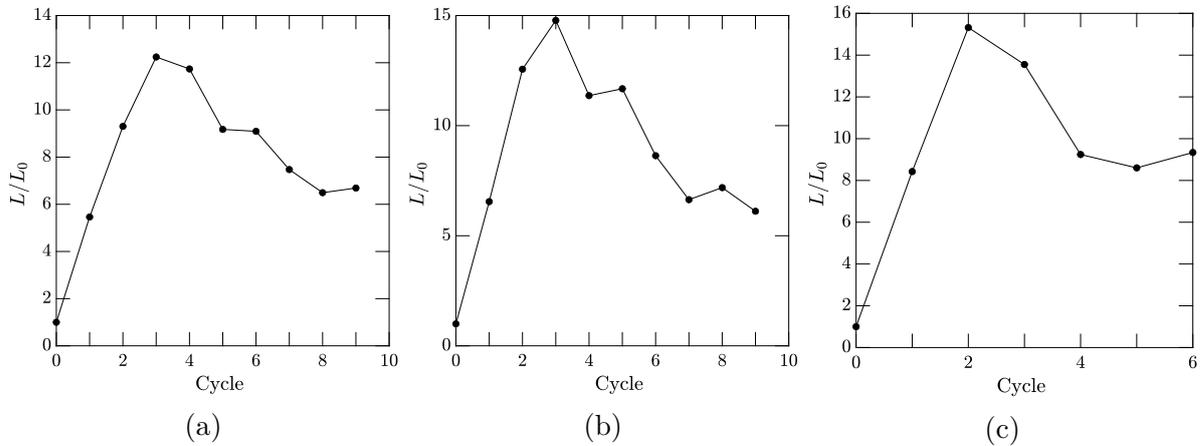


FIGURE 6.6 – Longueur du contour de la goutte lorsqu'elle se déforme au cours des cycles de mélange pour les configurations 1 (a), 3 (b) et 4 (c).

Le temps de mélange obtenu dans la situation présente est : $t_s \simeq 15$ s, ce qui en nombre de cycle survient entre le deuxième et le troisième cycle. Le nombre de Péclet correspondant, construit sur la largeur de la tige, est $Pe = 5 \times 10^6$.

Les figures 6.6a, 6.6c et 6.7b représentent l'évolution du contour de la goutte lorsqu'elle se déforme cycle après cycle, pour les configurations 1, 3 et 4. Nous constatons que sur les deux ou trois premiers cycles, L/L_0 augmente linéairement, puis diminue. Ces courbes valident également le temps de mélange trouvé théoriquement qui se situe entre le deuxième et le troisième cycle.

6.2.3 Évolution des distributions de concentrations

Intéressons nous désormais aux distributions de concentrations pour le scalaire passif et pour le produit formé cycle après cycle.

La figure 6.7 représente les distributions de concentrations en rhodamine, $P(C_{\text{Rh}}/\langle C_{\text{Rh}} \rangle)$, et en fluorescéine, $P(C_{\text{F}}/\langle C_{\text{F}} \rangle)$.

Considérons dans un premier temps les distributions de concentrations en rhodamine. Les distributions présentées en insert sont bien décrites par la famille de fonctions Gamma de l'équation 6.3 : l'ordre n_{Rh} de la fonction Gamma augmente avec le nombre de cycles, ce qui se traduit graphiquement par des distributions qui se resserrent autour de la concentration moyenne $\langle C_{\text{Rh}} \rangle$, qui se trouve par ailleurs être constante au cours du temps comme montré dans les figures 6.8a, 6.8c et 6.8d. Dans ces mêmes figures, nous traçons l'ordre n_{Rh} en fonction du nombre de cycles effectué et nous obtenons une pente en $3/2$ quant à l'évolution de n_{Rh} . Ce résultat, déjà mis en évidence dans un article de Villiermaux et Duplat [9], s'explique de la manière suivante : la concentration maximale dans chaque filament scalaire diminue comme $C_{\text{Rh}}(0, t) \sim (t/t_s)^{-3/2}$ (cf. chapitre 5), tandis que la concentration moyenne est conservée, ce qui implique que l'ordre des distributions Gamma évolue comme :

$$n_{\text{Rh}} = \frac{1}{C_{\text{Rh}}(0, t)} \sim (t/t_s)^{3/2}. \quad (6.7)$$

Dans ce mélange où la concentration moyenne est conservée, les distributions Gamma de l'équation 6.3, reflètent le processus par addition développé dans l'article [9]. La concentration moyenne résulte d'un équilibre entre la diminution de la concentration maximale $C_{\text{Rh}}(0, t)$ et de l'augmentation des niveaux de concentrations pas coalescence.

Considérons désormais les distributions de concentrations de la fluorescéine, $P(C_{\text{F}}/\langle C_{\text{F}} \rangle)$, représentées sur la figure 6.7. Ces distributions sont également bien ajustées par les fonctions Gamma de l'équation 6.3. Cependant, à cycle égal, les distributions de F sont plus resserrées autour de la concentration moyenne $\langle C_{\text{F}} \rangle$ que dans le cas du scalaire passif, cela signifie donc que l'ordre des Gamma de la fluorescéine (n_{F}) est plus élevé que l'ordre de Gamma pour la rhodamine (n_{Rh}). En effet, si nous considérons les figures 6.8a, 6.8c et 6.8d, nous constatons que n_{F} est systématiquement plus élevé que n_{Rh} . Cet effet est mis en évidence par la figure 6.9, sur laquelle nous avons tracé les distributions de concentrations de la rhodamine et de la fluorescéine au même cycle pour la même expérience. Nous observons nettement une compression de la distribution du traceur réactif (i.e. la fluorescéine) par rapport au traceur passif (i.e. la rhodamine). En outre, la pente mise en évidence par les courbes tracées est plus élevée que pour la rhodamine : $n \sim (t/t_s)^{5/2}$,

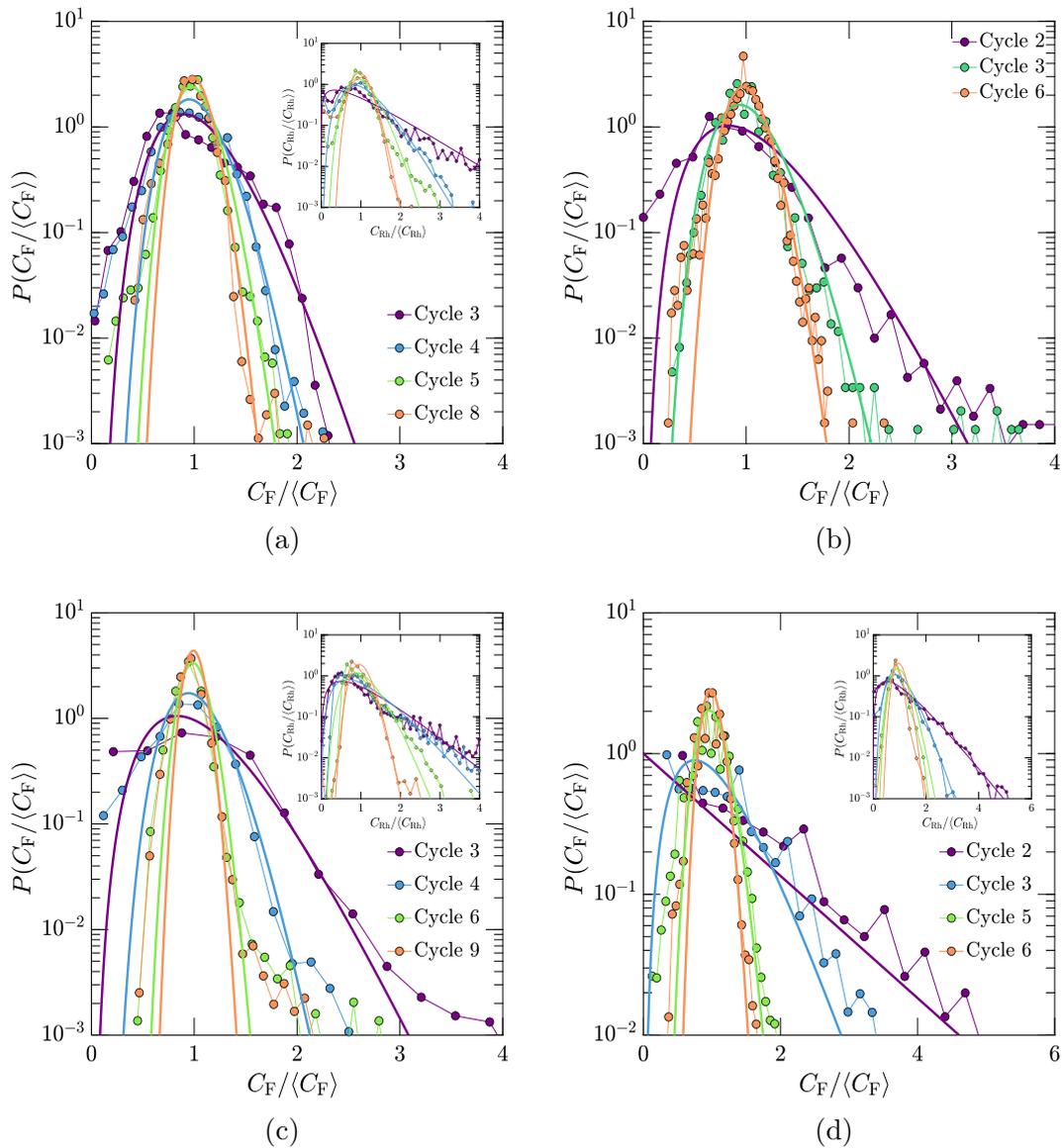


FIGURE 6.7 – Évolution des distributions de concentrations en traceur réactif F divisées par la concentration moyenne en F, $P(C_F / \langle C_F \rangle)$, pour des nombres de cycles d'agitation croissants (points colorés reliés) et ajustement par les distributions données par l'équation 6.3 (traits pleins), pour les configuration 1 (a), 2 (b), 3 (c) et 4 (d). Insert : Évolution des distributions de concentrations en scalaire passif rhodamine divisées par la concentration moyenne en Rh, $P(C_{Rh} / \langle C_{Rh} \rangle)$, aux mêmes nombres de cycles que les distributions de fluorescéine, et ajustées par l'équation 6.3 (traits pleins).

du moins pour les premiers cycles, ensuite la pente redevient similaire à celle du scalaire passif en $(t/t_s)^{3/2}$. D'où peut provenir cette différence entre les distributions du traceur passif et du traceur réactif si ce n'est de la réaction elle-même ?

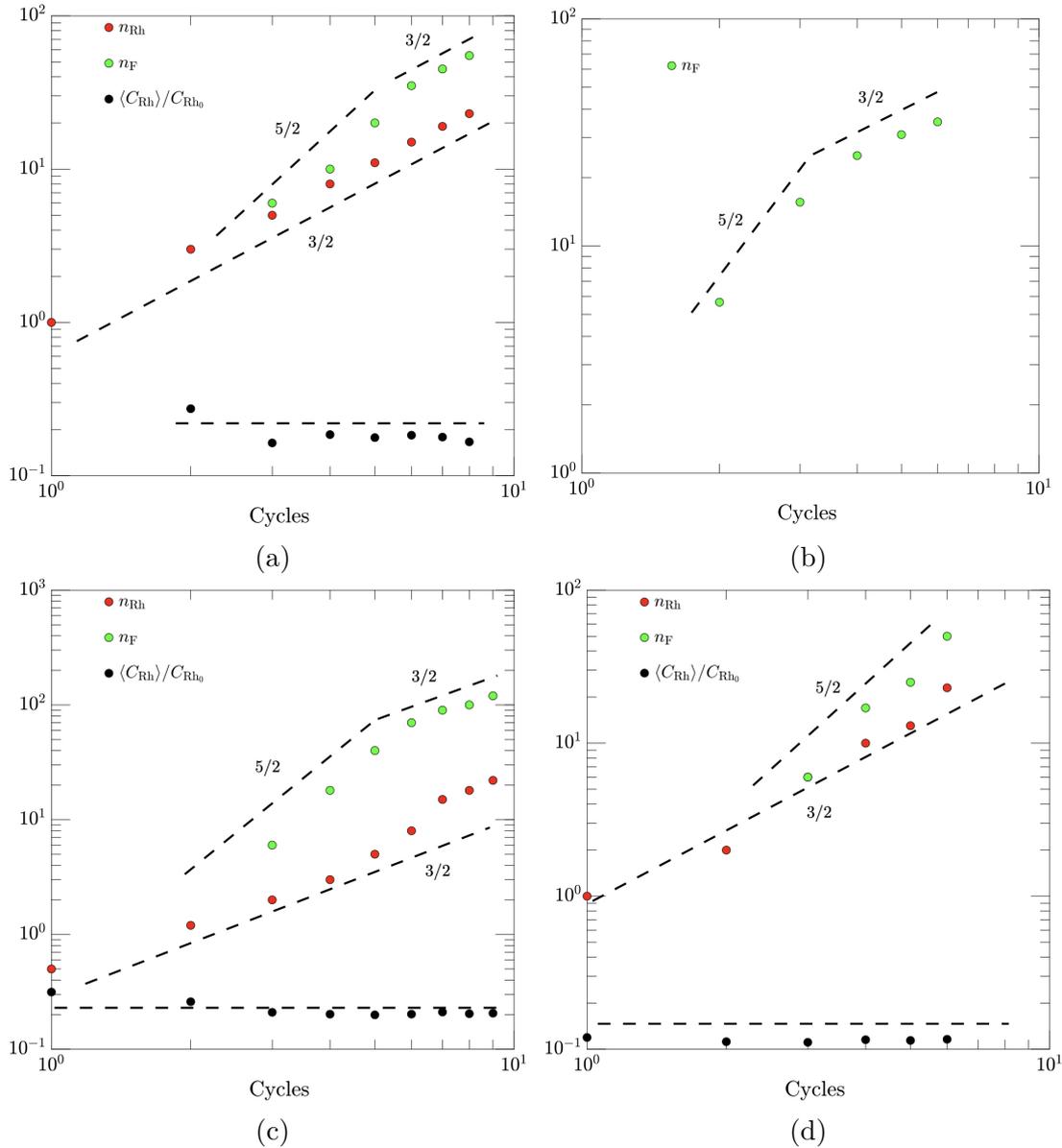


FIGURE 6.8 – Évolution du paramètre d’ajustement n et de la concentration moyenne en scalaire passif $\langle C_{Rh} \rangle$, en fonction du nombre de cycles pour les configurations 1 (a), 2 (b), 3 (c) et 4 (d).

6.2.4 Influence de la cinétique chimique sur la forme des distributions

En effet, une des différences fondamentales entre le mélange réactif et passif se situe dans l’évolution des concentrations : dans le mélange de scalaires passifs, toutes les concentrations diminuent de la même manière suivant une cinématique qui n’est réglé que par le temps de mélange : $C_{Rh} \sim (t/t_s)^{-3/2}$, tandis que dans le cas réactif, les concentrations augmentent suivant une cinétique non linéaire : $C_F = C_{A0}(1 - \exp(-t/\tau))$. Concrètement cela signifie que les basses concentrations augmentent plus vite que les fortes concentrations, ce qui influe sur la forme de la distribution qui apparaît alors plus étroite comme

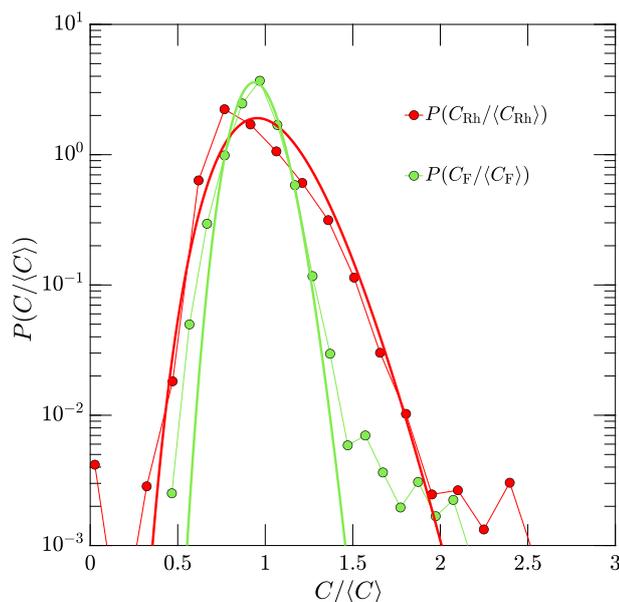


FIGURE 6.9 – Comparaison des distributions de concentrations divisées par la concentration moyenne, $P(C/\langle C \rangle)$, pour la rhodamine et la fluorescéine au même cycle (cycle 9) pour la configuration 3.

schématisé sur la figure 6.10. Cette figure permet de comprendre de manière qualitative l'augmentation de l'ordre n_F , qui représente l'ordre propre à la réaction chimique, par rapport à l'ordre du mélange passif n_{Rh} , ce qui se traduit en termes de distributions, par des densités de probabilités plus étroites, et cela seulement parce que les concentrations n'évoluent pas à la même vitesse suivant leur concentration initiale. En effet, pendant une durée δt égale, les différences de concentrations δC_1 , δC_2 , δC_3 et δC_4 diffèrent : considérons δC_1 , la concentration initiale en fluorescéine est $C_F/C_{A0} \sim 0.28$. Au bout d'un temps δt , la concentration de produit est $C_F/C_{A0} \sim 0.48$, ce qui correspond donc à une augmentation de 71%. En revanche, si l'on considère δC_3 , la concentration initiale en fluorescéine est $C_F/C_{A0} \sim 0.65$, et après le même temps δt , la concentration de produit est $C_F/C_{A0} \sim 0.72$, ce qui correspond dans ce cas-là à une augmentation de 10%. L'évolution des deux concentrations n'est pas la même, il en résulte une compression de la distribution à $t + \delta t$. Cette différence d'évolution des δC selon leur concentration de départ trouve son origine dans cinétique chimique de la réaction, dont la courbe se trouve également représentée sur la figure 6.10. En effet, cette courbe est non linéaire, et plus la concentration en F est élevée, plus la vitesse de réaction et donc de production de F diminue.

Pour théoriser et déterminer la provenance de cette dissemblance dans l'évolution des distributions de concentrations, débutons par s'intéresser en détails sur l'origine de la pente 3/2 dégagée pour le mélange passif.

Nous savons que l'ordre n_{Rh} qui représente le degré d'avancement du mélange passif, s'exprime de la manière suivante : $n = \langle C_{Rh} \rangle / C_{Rh}(0, t)$ [9]. Nous nous situons en milieu fini, ce qui implique que la moyenne de la concentration en scalaire passif est préservée. La concentration maximale $C_{Rh}(0, t)$ décroît en $t^{-3/2}$, (cf. chapitre 5), d'où $n \sim t^{3/2}$. Le paramètre n représente le nombre de fois qu'un filament isolé rencontre un autre filament pour restaurer la concentration moyenne $\langle C_{Rh} \rangle$, mais il est également une mesure de l'écart type de la distribution :

$$\sigma^2 = \langle C_{\text{Rh}}^2 \rangle - \langle C_{\text{Rh}} \rangle^2, \quad (6.8)$$

où $\langle . \rangle = \int(.)P(c)dc$ est la moyenne statistique. Dans le cas des distribution en rhodamine, la variance est $\sigma = \langle C_{\text{Rh}} \rangle / \sqrt{n_{\text{Rh}}}$, ce qui permet donc d'obtenir un écart type $\sigma^2 = 1/n_{\text{Rh}}$.

Ajoutons l'effet de la réaction : désormais C_{Rh} devient C_{F} et constitue le produit créé par une réaction chimique. À $t = 0$, ma concentration en F à l'interface est nulle, tandis qu'à $t \rightarrow \infty$, elle est égale à C_{A0} . Pour aller de 0 à C_{A0} , F subit une évolution non linéaire qui suit les lois cinétiques qui sont propres à la réaction chimique dont il est le produit, dans notre cas, nous avons :

$$C_{\text{F}} = C_{\text{A0}} \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \right). \quad (6.9)$$

La figure 6.10 montre que la vitesse d'accroissement des concentrations est plus rapide au début de la courbe, correspondant aux faibles concentrations, qu'en fin de courbe, correspondant aux concentrations proches de la concentration finale. Ainsi, à l'instant t l'écart type s'exprime comme :

$$\sigma^2 = \langle C_{\text{F}}^2 \rangle - \langle C_{\text{F}} \rangle^2 \Big|_t = \frac{1}{n_{\text{F}}(t)}. \quad (6.10)$$

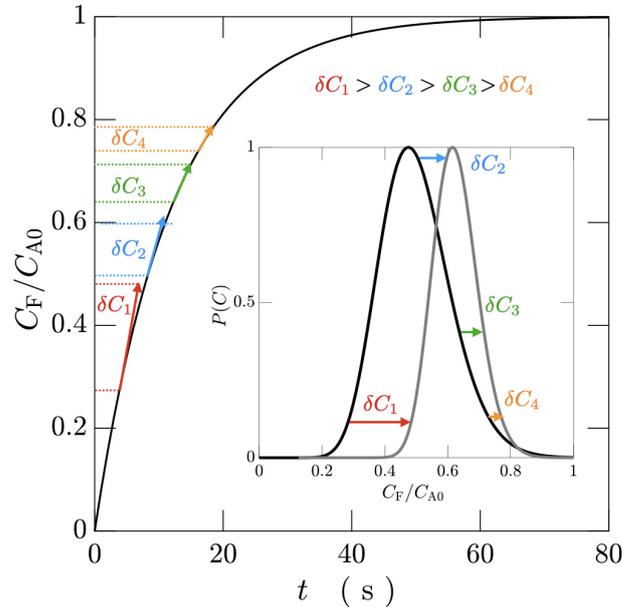


FIGURE 6.10 – Courbe cinétique du premier ordre avec $\tau = 10$ s, on y a représenté les taux de croissance en trois points différents. Insert : Courbes explicatives de la modification de la forme des distributions de concentrations par la réaction chimique. Les concentrations n'évoluent pas de la même manière suivant leur place sur l'axe des abscisses : plus les concentrations à l'instant t (courbe noire) sont élevées et moins elles évoluent vite, ce qui se traduit à l'instant $t + \delta t$ (courbe rouge), par une distribution qui apparaît plus étroite.

À $t + \delta t$, la concentration en F devient $C_F + \delta C_F$, avec

$$\delta C_F = \frac{C_{A0}}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \delta t = \frac{1}{\tau} (C_{A0} - C_F) \delta t \quad (6.11)$$

Toute subtilité du raisonnement qui suit provient du fait que la solution de F peut se comporter comme une solution de rhodamine, i.e. évoluer comme les lois classiques du mélange passifs déjà mentionnées, puis à un instant ultérieur, cette même solution est impactée par la réaction, et son évolution diffère alors des lois du mélange scalaire. En revanche, la solution de rhodamine se comporte toujours de la même manière. En effet, F, avant agitation, est similaire à Rh, la preuve en est que sa distribution de concentrations est bien décrite par une fonction Gamma, elle résulte donc d'un processus d'addition des concentrations par un processus de mélange traditionnel. En revanche, tous les niveaux de concentrations ne vont pas évoluer de la même manière à l'intérieur de cette distribution. En même temps, qu'il y a agitation, il y a également réaction. La conséquence en est que l'on résout :

$$n_F(t + \delta t) = n_{Rh}(t) \left(1 + 2\frac{\delta t}{\tau}\right) \quad , \text{ au 1er ordre en } \delta t. \quad (6.12)$$

Finalement nous obtenons donc :

$$\frac{\delta n_F(t)}{\delta t} = \frac{2}{\tau} n_{Rh}(t) \quad , \text{ avec } n_{Rh} = (\gamma t)^{3/2}. \quad (6.13)$$

Ainsi, si $n_F(t) \sim t^\alpha$, alors $n_F(t + \delta t) = (2/(1+\alpha))t^{1+\alpha}$. Rappelons-nous que $n_F(t) = n_{Rh}$, qui est le n du mélange passif, et $n_F(t + \delta t)$ est le n du mélange réactif que nous avons nommé simplement n_F . Nous avons vérifié précédemment que $n_{Rh} \sim t^{3/2}$, donc $\alpha = 3/2$, et $n_F \sim t^{5/2}$, d'où la pente trouvée expérimentalement pour le mélange réactif, qui traduit la dérive observée sur les distributions de concentrations qui est due à la production chimique. Tout repose sur le fait que la cinétique chimique n'est pas linéaire.

Vérifions la pertinence de se développement théorique en le confrontant aux expériences.

Dans un premier temps, nous nous focalisons sur l'expérience où une goutte de A est déposée sur un substrat composé de B, et nous nous intéressons à l'évolution entre deux cycles de la concentration en F dans des filaments dont la concentration initiale en F diffère. Les filaments choisis sont représentés sur la figure 6.11a, les filaments qui sont initialement les moins fluorescents subissent une forte augmentation de leur fluorescence au cours d'un cycle (ce sont les filaments désignés par une flèche), tandis que les filaments, ou les agglomérats de filaments, dont la concentration initiale en F est plus élevée, subissent une augmentation moins importante. L'existence d'une différence d'évolution des filaments en fonction de leur concentration en F initiale, au moins d'un point de vue qualitatif corrobore le rôle fondamentale de la cinétique chimique dans la modification des distributions de concentrations. En traçant sur la figure 6.11b les concentrations maximales en F en fonction du temps pour cinq filaments dont la concentration initiale en F diffère, il apparait de que les dynamiques d'évolution des concentrations ne sont pas les mêmes pour tous les filaments considérés et que les taux de croissance sont d'autant plus forts que la concentration maximale initiale est faible : pour le premier filament considéré,

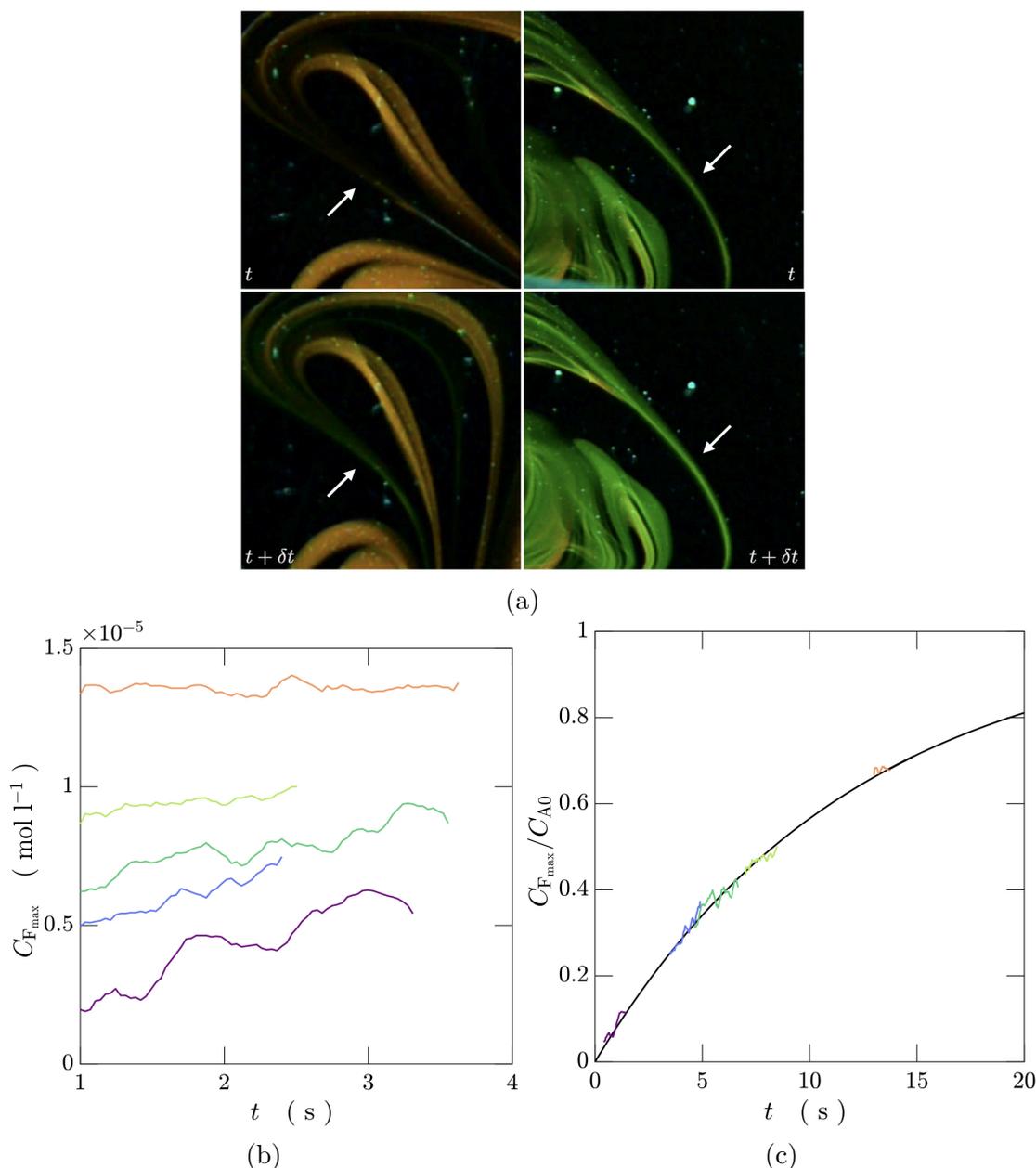


FIGURE 6.11 – a) Filaments sélectionnés au début de cycle (haut), et en fin de cycle (bas), $\delta t \sim 3$ s. b) Évolution des concentrations en F de différents filaments à différentes concentrations initiales, entre deux cycles. c) Évolution des concentrations en F des différents filaments de la figure 6.11b superposée à la courbe du premier ordre correspondant à la cinétique chimique de la réaction : $C_F/C_{A0} = 1 - \exp(-t/\tau)$.

(—), $C_{F_{\max}}$ subit une augmentation de plus de 100% en passant en 3 s de $2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ à $6.25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Sur la même durée, la concentration maximale en F dans filament intermédiaire (—) subit une augmentation de 50% en passant de $6.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ à $9.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, tandis que celle dans le dernier filament considéré (—), n'évolue quasiment pas. Ces courbes viennent quantitativement valider l'hypothèse émit précédemment quant à l'influence de la cinétique chimique sur l'évolution des concentrations en F.

Partant de ce constat, nous superposons les courbes de la figure 6.11b à la courbe cinétique propre à l'expérience réalisée avec $C_{A0} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, et $\tau = 10 \text{ s}$, ce qui nous permet de constater sur la figure 6.11c que les taux de croissances se superposent bien sur la courbe cinétique au moins pour des concentrations inférieures à $C_{F_{\max}}/C_{A0} = 0.6$, puisque la courbe orange n'est pas bien ajustée par la courbe cinétique. Ce constat valide notre intuition quant à l'influence de la cinétique sur les distributions de concentrations, cependant cela présuppose tout de même que chaque filament évolue suivant le même temps de réaction τ . Cette observation n'est valable que dans la configuration 1 où la concentration en B peut être considérée comme constante au cours de toute l'expérience. En effet, le réactif B étant présent dans la solution dont est remplie la boîte de pétri, il ne subit presque aucun facteur de dilution, et même dans la situation où seulement un mince filament de B pénètre dans la goutte de A, sa concentration est si élevée ($C_{B0} = 7.5 \times 10^3 C_{A0}$), que le temps de réaction reste le τ imposé par la concentration initiale en B. Ce n'est pas le cas dans les autres configurations où B n'est présent que dans une goutte et où il subit une dilution assez importante pour que le τ initial ne soit pas conservé.

Ainsi, nous comprenons désormais l'évolution suivit par le facteur n_F : la pente 5/2 provient de l'effet de la cinétique chimique qui a tendance à contracter les distributions de concentrations en appliquant un taux de croissance plus élevé aux faibles concentrations qu'aux grandes concentrations. Dans les configurations 1, 2 et 4, on retrouve une pente 3/2 à partir du sixième cycle de mélange. Dans la situation de la configuration 1, cela traduit la fin de la réaction : toute la fluorescine a été consommée et transformée en fluorescéine, la cinétique n'a plus d'effet sur les concentrations, et la C_F évolue alors comme un scalaire passif. Pour les deux autres configurations, la réaction n'est pas terminée mais le réactif B, qui règle la cinétique de la réaction, a subi une forte dilution à force d'être étiré, cela signifie que le temps de réaction τ n'est plus aussi faible que précédemment, l'effet de contraction des distributions dû à la cinétique existe toujours mais est beaucoup plus faible et c'est donc l'effet du mélange passif qui redevient dominant, d'où la pente 3/2. Cependant, l'ordre de la distribution Gamma reste plus élevée pour la fluorescéine que pour la rhodamine.

L'étude des distributions de concentrations cycle après cycle a montré clairement que la présence d'une réaction chimique influe de façon significative sur les distributions de concentrations, voyons désormais ce qu'il advient après que l'on ait fini d'agiter les réactifs.

6.3 Influence de la réaction chimique après agitation

Après que l'on est cessé d'agiter, nous nous intéressons à l'évolution des distributions de concentrations sur quelques minutes. Sur un tel intervalle de temps, les distributions en rhodamine n'évolue plus, en revanche celles du produit F continuent à évoluer sous l'effet de la réaction qui peut se poursuivre et créer du produit F malgré l'absence d'agitation. Pour s'assurer de la robustesse des mesures réalisées, et cela même si nous ne les montrons pas dans ce manuscrit, nous vérifions pour chaque expérience que les distributions en rhodamine restent effectivement identiques après agitation, ce qui nous permet de s'assurer qu'aucun mouvement intempestif du substrat ne vient perturber l'expérience.

6.3.1 Nombre de cycles important

Considérons dans un premier temps l'évolution des distributions de concentrations dans le cas où le nombre de cycle est élevé ($N_{cycles} > 6$).

La figure 6.12 représente l'évolution des quatre expériences de la figure 6.5 après que l'agitation ait cessé, on peut y observer une image prise à l'instant où la tige de verre est retirée, puis une image prise 3 minutes plus tard. Le premier constat que nous pouvons opérer est que dans les quatre configurations la forme du motif obtenu reste inchangée, seule le signal de fluorescence évolue. Dans la configuration 1 (cf. images 6.12a), la fluorescence n'évolue plus, signe que la réaction s'est terminée avant la fin de l'étirement de la goutte de A. En revanche, pour les autres configurations, la fluorescence a nettement augmenté et d'une manière qui semble homogène sur l'ensemble du motif.

De manière à être plus quantitatif, nous traçons sur les figures 6.13a, 6.13b, 6.13c et 6.13d les distributions de concentrations en F à différents temps. La distribution $P(C_F)$ de la figure 6.13a montre qu'il n'y a plus d'évolution des concentrations en F : la réaction s'est effectivement terminée avant la fin de l'agitation. En revanche, dans le cas des autres configurations, les $P(C_F)$ évoluent vers les fortes concentrations, cependant la forme de la distribution elle-même n'est pas modifiée puisque lorsque nous traçons $P(C_F/\langle C_F \rangle)$, les distributions se superposent toutes les unes sur les autres. Les distributions de concentrations en F subissent simplement une anamorphose centrée sur la valeur de la concentration moyenne $\langle C_F \rangle$, qui évolue vers les fortes concentrations du fait de la cinétique chimique. La concentration en F augmente car la réaction n'est pas finie, cependant la répartition du produit F reste la même qu'en fin d'agitation.

Finalement, ce cas est analogue à la façon dont procède habituellement les chimistes pour réaliser une réaction chimique : ils mélangent les réactifs de façon à rendre la solution finale la plus homogène possible et que le produit soit ainsi formé uniformément. La

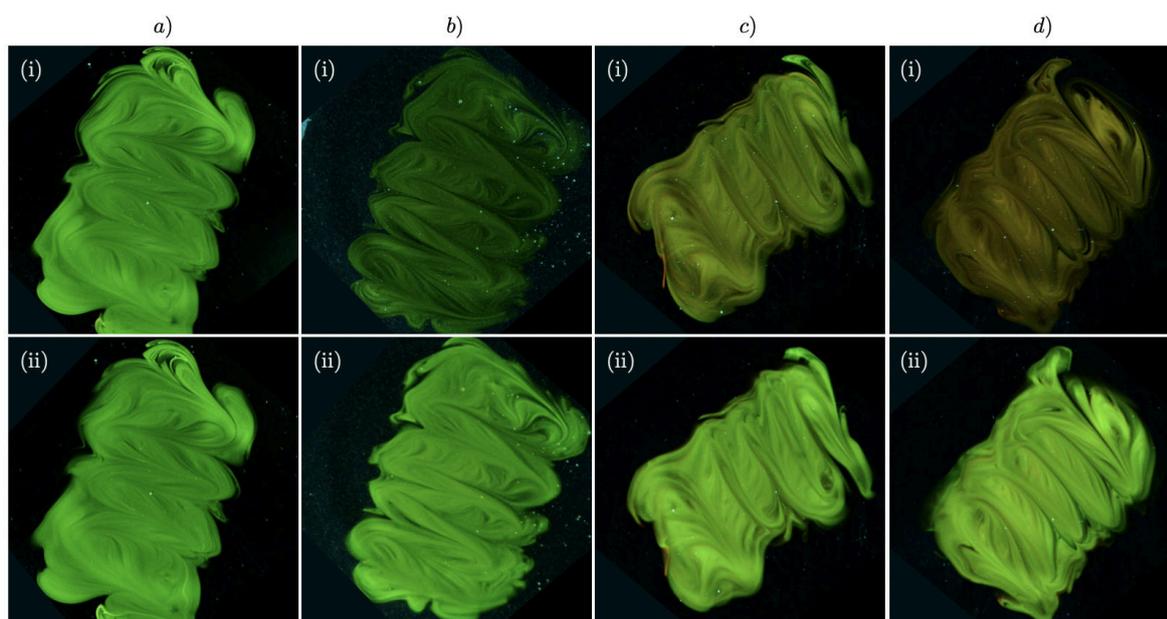


FIGURE 6.12 – Images du motif obtenu après la fin de l'agitation, pour les configurations 1 (a), 2 (b), 3 (c) et 4 (d) juste après que l'agitation a cessé (i) et 3 min après (ii).

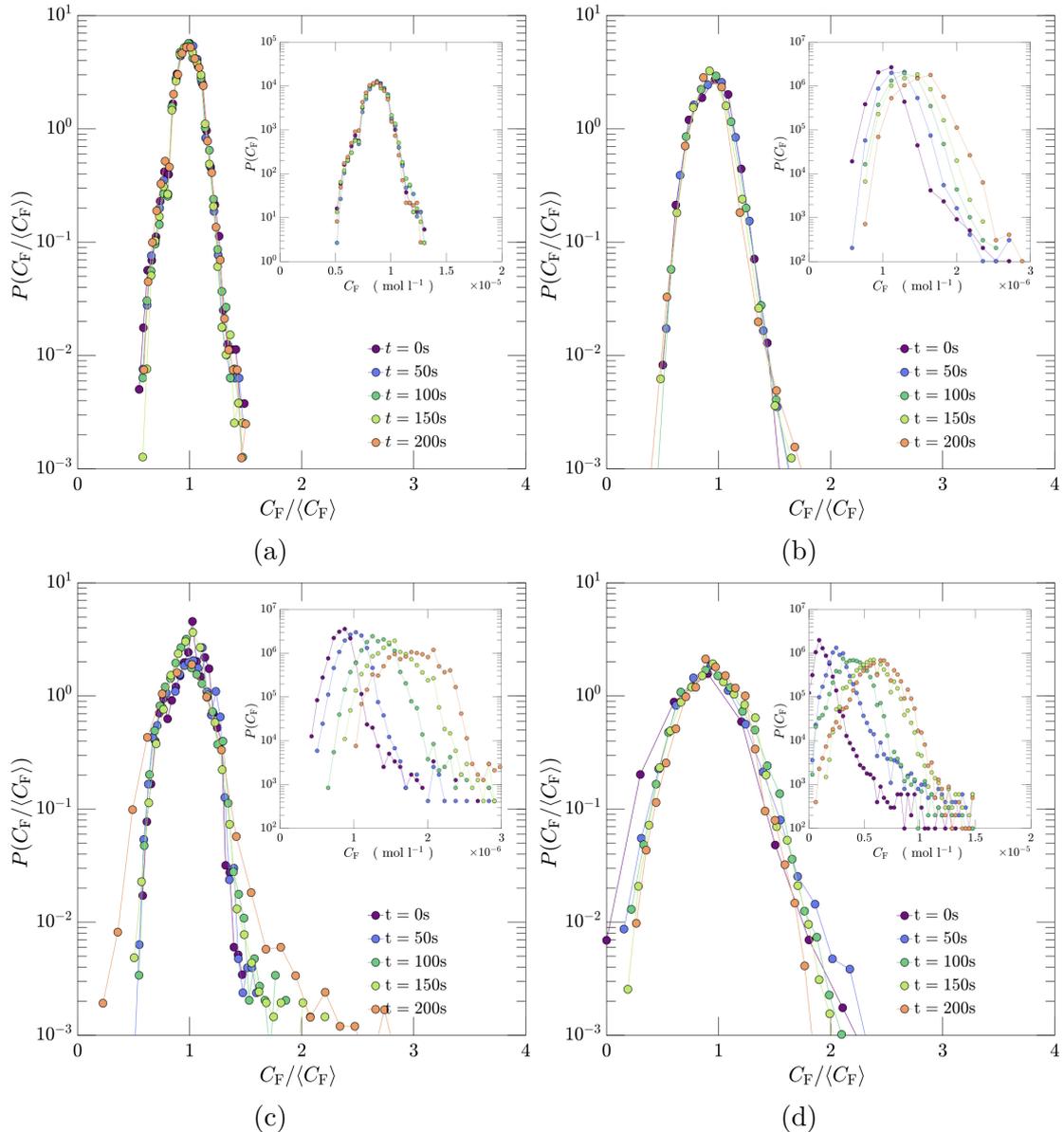


FIGURE 6.13 – Évolution des distributions de concentrations en traceur réactif F divisées par la concentration moyenne en F, $P(C_F/\langle C_F \rangle)$, après que l'agitation a cessé, dans le cas des configurations 1 (a), 2 (b), 3 (c) et 4 (d). Inserts : évolution des distributions de concentrations en traceur réactif F, $P(C_F)$ aux mêmes temps.

concentration du produit augmente mais pas sa distribution dans l'espace.

6.3.2 Faible nombre de cycles

Observons désormais l'évolution des distributions de concentrations en F après 1 cycle d'agitation. La figure 6.14 montre deux séries d'images réalisées dans les configurations 1 et 3. Notons que l'expérience correspondant à la première série de photo a été réalisée sans ajout de rhodamine. Ces images sont une très bonne illustration de la notion de lamelle isolée, décrite dans le chapitre précédent. En effet, le motif réalisé laisse apparaître

des zones de fortes hétérogénéités, ainsi que des structures lamellaires dans lesquelles la concentration en rhodamine (pour la deuxième série d'images) semble très proche de la concentration initiale. La fluorescence se développe également de façon éparse, principalement localisées dans les zones de faibles concentrations en scalaire passif, où le mélange entre A et B a été le plus efficace. Après 40 s, la fluorescence n'évolue plus cependant que la structure lamellaire subsiste, révélant nettement les zones d'interactions entre A et B, ainsi que les zones où les réactifs sont restés ségrégués.

Les distributions de concentrations aussi bien de la rhodamine (figure 6.15c) que de la fluorescéine (figures 6.15a et 6.15d) constituent une représentation typique du comportement des lamelles isolées. Une distribution de type Gamma n'est pas pertinente pour décrire ces distributions qui se caractérisent par l'absence d'un maximum et sont uniformément décroissantes. Les lamelles contiennent des niveaux de concentrations uniquement préétablis par leur histoire d'étirement locale, ce qui implique que la distribution de la concentration reflète simplement les intensités d'allongement relatives cumulées le long de la bande à un moment donné.

Les distributions de concentrations du produit F reflètent également les hétérogénéités des avancements de chaque filament : les concentrations faibles évoluent plus rapidement que les concentrations fortes, cependant la forme de la distributions n'est pas modifiée puisque que lorsque cette même distribution est tracée en fonction de $(C_{A0} - C_F)\delta t/\tau$ (figures 6.15b et 6.15e), les courbes se superposent les unes sur les autres. L'évolution des distributions de concentration de F en fonction de C_F relève de l'impact de la réaction sur les structures très hétérogènes observées, ce qui est une autre manière de mettre en évidence l'influence majeure de la cinétique chimique sur les distributions de concentrations en F.

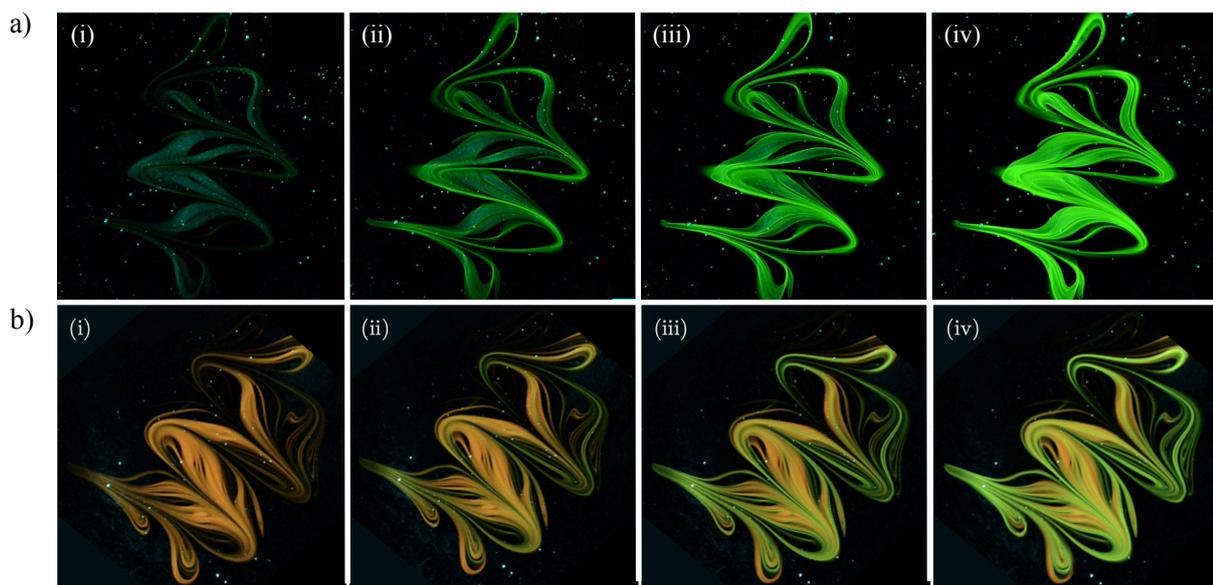


FIGURE 6.14 – Images successives du motif obtenu après la fin de l'agitation, pour les configurations 1 (a) et 4 (b) après 1 cycle. Les images sont prises à $t = 0, 10, 20, 40$ s.

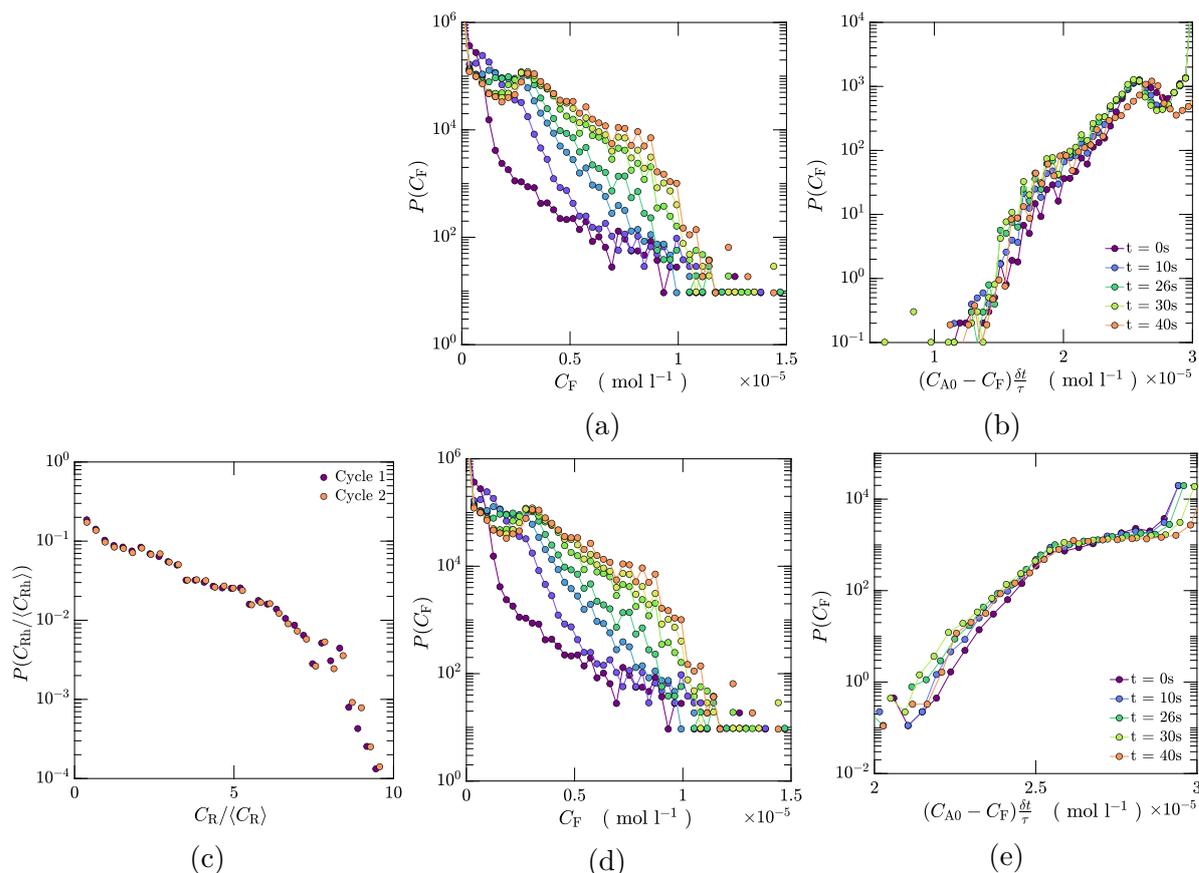


FIGURE 6.15 – a) et d) : Évolution des distributions de concentrations en traceur réactif F, $P(C_F)$, après que l’agitation a cessé. b) et e) : Évolution des distributions de concentrations en traceur réactif F en fonction de $(C_{A0} - C_F)\delta t/\tau$, après que l’agitation a cessé, $\delta t \sim 3s$ et correspond au temps écoulé entre deux cycles. c) : Évolution des distributions de concentrations en scalaire passif Rh divisées par la concentration moyenne en Rh, $P(C_{Rh}/\langle C_{Rh} \rangle)$, après que l’agitation a cessé. Les figures a) et b) correspondent à la configuration 1 et les figures c), d) et e) à la configuration 4.

6.4 Réaction lente devant le mélange

Une deuxième série d’expériences vient compléter les précédentes, où seule la concentration en B est modifiée en étant diminuée et permet ainsi d’augmenter le temps de réaction : $C_{B0} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, qui correspond à $\tau \sim 100 \text{ s}$. La figure 6.16 représente les images à différents cycles de l’agitation de A et B dans le cas des configurations 1, 3 et 4. Les observations quant au scalaire passif sont identiques à celles que décrites dans la partie 6.2.1 : l’agitation a pour effet de faire progresser le scalaire vers l’uniformité cycle après cycle. En revanche, la fluorescence créée au cours de ces expériences est nettement moins importante que celle que l’on observait dans la situation où C_{B0} était plus élevée : le temps de réaction étant plus important, bien que les réactifs A et B sont mis en contact de la même manière que précédemment, le produit est créé bien plus lentement du fait du changement de cinétique.

L’étude des distributions de concentrations aboutie aux mêmes conclusions que dans la situation où la chimie est rapide. Les distributions de concentrations en rhodamine

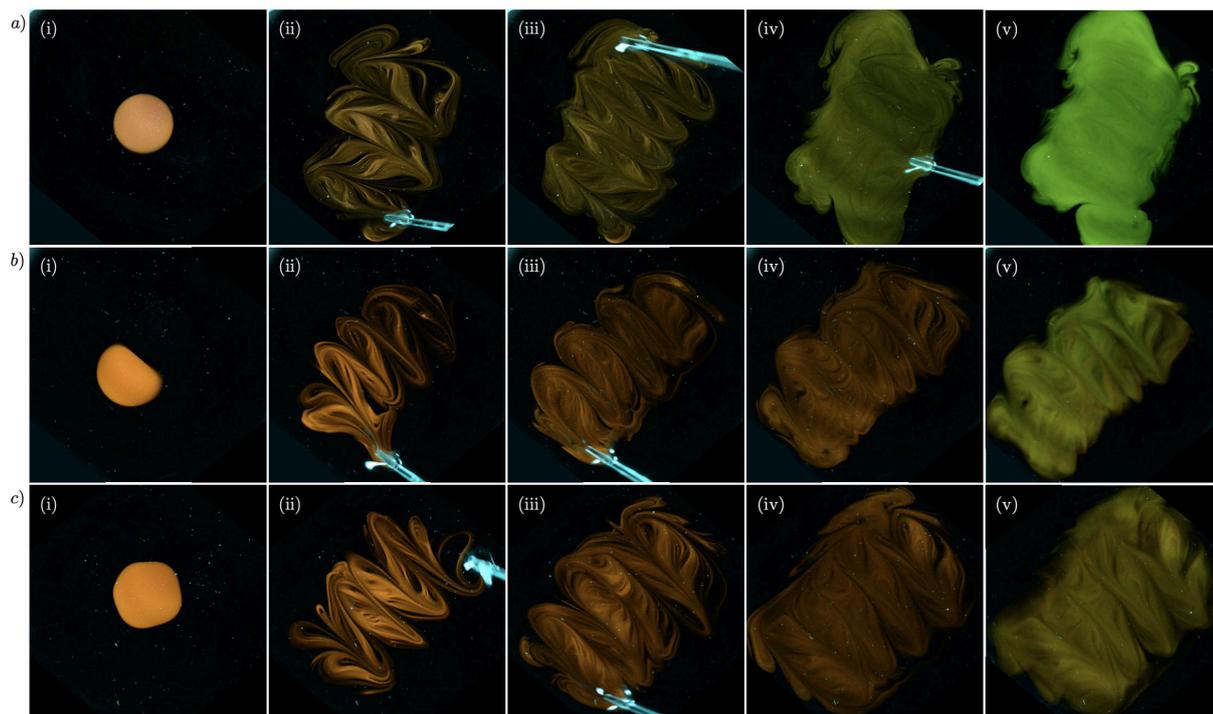


FIGURE 6.16 – Mélange réactif entre A et B dans un substrat visqueux par un protocole d'étirement répétitif et montré après 0, 1, 4 et 6 cycles puis 15 min après que l'agitation a cessé. Les trois séries d'images a, b, et c correspondent respectivement aux configurations 1, 3 et 4 décrites en début de chapitre. $C_{B0} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

représentées sur les figures 6.17a, 6.17b et 6.17c, évoluent de la même manière que dans le chapitre précédent : l'ordre des distributions Gamma, ajustées sur les points expérimentaux, augmente en $t^{3/2}$ traduisant ainsi la progression vers l'homogénéité du mélange. L'étude des distributions de concentrations en fluorescéine cycle après cycle ne peut se faire que dans le cas de la configuration 1 où la concentration en B, bien qu'inférieure à celle employée dans la partie précédente, reste néanmoins assez importante pour permettre au produit de se créer pendant le processus d'agitation. Dans le cas des autres configurations, le réactif B n'est présent que dans un petit volume et subit ensuite une dilution importante, ce qui a pour conséquence d'augmenter le temps de réaction : la production de F est trop lente pour être observée au cours de l'agitation. Nous constatons néanmoins sur la figure 6.17d que les distributions de concentrations en F sont bien ajustées par des distributions Gamma, mais différemment au cas d'une réaction rapide, l'ordre n_F n'est pas plus élevée que pour le traceur passif : l'effet de contraction dû à la cinétique est certes toujours présent, mais rendu négligeable par un temps de réaction trop lent.

Les distributions de concentrations du produit F tracées après la fin de l'agitation, sont représentées sur les figures 6.18a, 6.18b et 6.18c. Les mêmes constats effectués dans le cas d'une réaction rapide peuvent être appliqués à ces distributions : les $P(C_F/\langle C_F \rangle)$ ne font que translater sur l'axe des concentrations et se superposent les unes sur les autres lorsque qu'on les divise par la concentration moyenne en F. Dans le cas des configurations 3 et 4, la première distribution tracée lors de l'arrêt de l'agitation traduit l'absence de produit

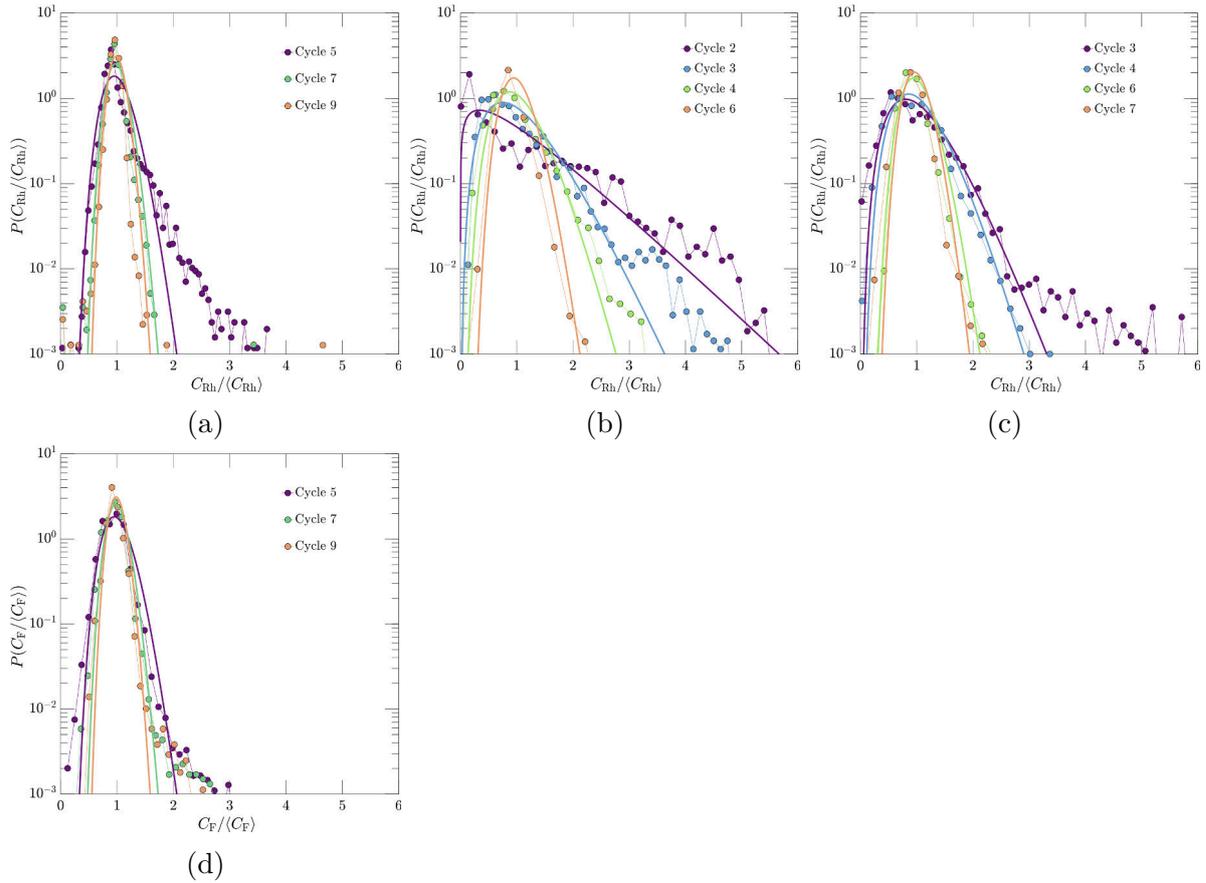


FIGURE 6.17 – a), b) et c) : Évolution des distributions de concentrations en scalaire passif Rh divisées par la concentration moyenne en Rh, $P(C_{Rh}/\langle C_{Rh} \rangle)$, pour des nombres de cycles d'agitation croissants (points colorés reliés) et ajustement par les distributions données par l'équation 6.3 (traits pleins), pour les configurations 1 (a), 3 (b), et 4 (c). d) : Évolution des distributions de concentrations en traceur réactif F divisées par la concentration moyenne en F, $P(C_F/\langle C_F \rangle)$, pour des nombres de cycles d'agitation croissants (points colorés reliés) et ajustement par les distributions données par l'équation 6.3 (traits pleins), pour la configuration 1. $C_{B0} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

qui n'a pas encore eu le temps de se former. Par la suite, nous retrouvons les distributions Gamma dont nous sommes familiers, qui sont centrées autour de la concentration moyenne en F.

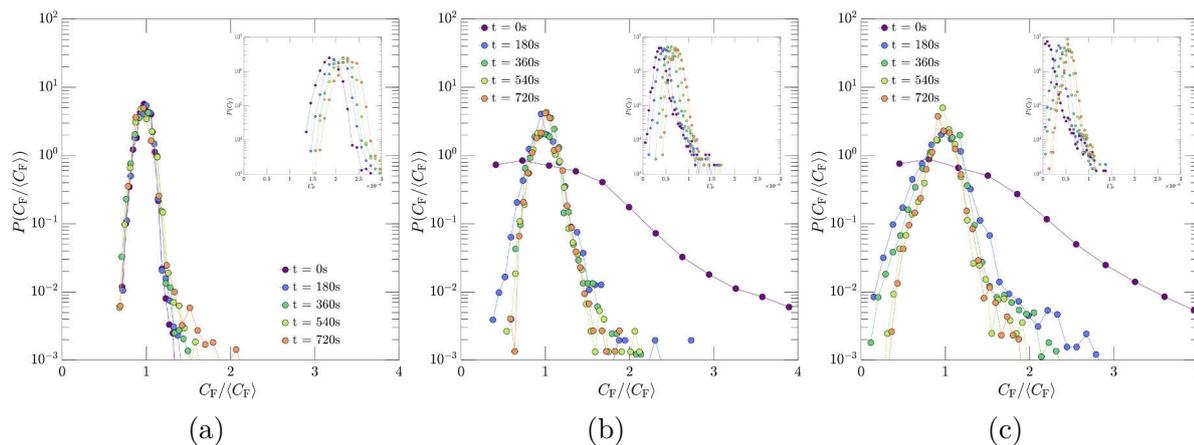


FIGURE 6.18 – Évolution des distributions de concentrations en traceur réactif F divisées par la concentration moyenne en F, $P(C_F/\langle C_F \rangle)$, après que l'agitation a cessé, dans le cas des configurations 1 (a), 3 (b) et 4 (c). Inserts : évolution des distributions de concentrations en traceur réactif F, $P(C_F)$ aux mêmes temps. $C_{B0} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

En reprenant une expérience qui avait déjà permis de comprendre comment un mélange scalaire agité relaxe vers l'uniformité, et en y ajoutant une réaction chimique, ce chapitre nous a permis de comprendre l'influence de la réaction chimique sur les distributions

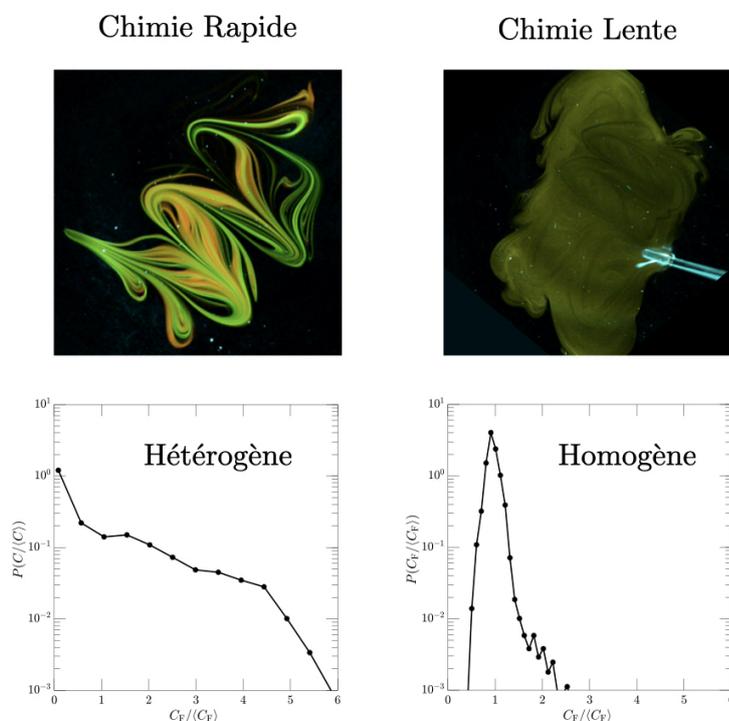


FIGURE 6.19 – Schéma récapitulatif.

de concentrations. La figure 6.19 résume succinctement les interactions entre mélange et réaction ainsi que leur impact sur la forme des distributions de concentrations obtenues. Dans le cas où la chimie est rapide, la distribution est large et mal homogénéisée car la réaction a lieu avant que le mélange n'ait été efficace. En revanche, lorsque la chimie est lente, le mélange a eu le temps d'homogénéiser les solutions avant que la réaction n'ait lieu, cela se traduit par une distribution très piquée autour de la concentration moyenne.

Ce chapitre montre à quel point s'interroger sur la modification que peut apporter la chimie au mélange est pertinente et nécessaire. En effet, à travers diverses expériences, nous avons montré que la cinétique chimique de la réaction employée avait un réel effet sur les distributions de concentrations en produit et les modifient de façon significative en augmentant l'ordre de la distribution par rapport à celles du scalaire passif : dans ces circonstances, les taux de croissance des petites concentrations sont plus élevés que ceux des fortes concentrations ce qui se traduit par des distributions plus étroites. Connaissant les lois d'évolution du mélange passif [9], ainsi que la cinétique chimique de la réaction employée, la compréhension du problème soulevé dans ce chapitre est désormais complète.

CHAPITRE 7

L'APPLICATION DE LA RÉACTION CHIMIQUE À L'ÉTUDE D'UN PROBLÈME D'INSTABILITÉ DE MARANGONI

Ce chapitre prend appui sur une expérience réalisée par Baptiste Néel dans le cadre de sa thèse [105]. Il s'agit de déposer un mince filament visqueux à la surface d'un bain d'eau et d'en étudier la déstabilisation. Ce problème, revisite d'une expérience de Marangoni [106], a permis de décrire une instabilité qui naît de la différence de tensions superficielles entre les deux fluides en présence. Cette instabilité, par définition, cesse lorsque qu'il n'y a plus de différence de tension de surface. Cette expérience traite donc du mélange entre deux fluides miscibles de viscosités différentes.

Nous nous proposons d'aller plus en avant dans la compréhension de cette instabilité en introduisant le réactif A dans le fluide visqueux destiné à l'élaboration du filament, et le réactif B dans le bain aqueux à la surface duquel on vient déposer le filament. La présence de la réaction a pour but de mettre l'accent sur ce qui se passe à l'interface des deux fluides, endroit privilégié où prend naissance l'instabilité mais qui signe également sa mort.

Ce chapitre, à but plus qualitatif que quantitatif, débute dans un premier temps par la description du dispositif ainsi que des méthodes expérimentales employées (§7.1), et se poursuit par un rappel bref des mécanismes de l'instabilité pour ensuite exposer les premiers résultats dégagés par l'introduction de la réaction (§7.2).

7.1 Dispositif expérimental et méthode

7.1.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental employé est représenté sur la figure 7.1. Il s'agit d'une boîte de pétri en verre de 9 cm de diamètre et de 1.5 cm de hauteur, éclairée en volume à l'aide d'un laser argon émettant deux longueurs d'onde, 488 nm et 514 nm. Le faisceau laser émis traverse une lentille convergente de focale $f_0 = 5$ cm afin de l'agrandir avant qu'il ne soit réfléchi par un miroir concave. On appose sur le miroir un objet diffusant (en

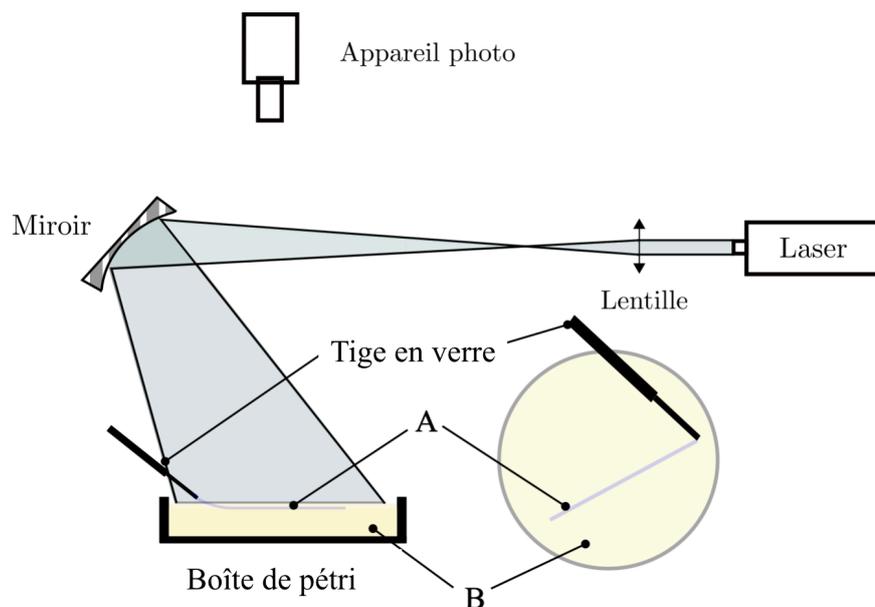


FIGURE 7.1 – Dispositif expérimental consistant en une boîte de pétri éclairée par un laser dans laquelle on vient déposer un filament visqueux.

l'occurrence du papier optique) afin d'éviter les tavelures. De cette manière, la boîte de pétri est illuminée en volume de façon homogène. Un appareil photo, 8 bits couleur, est placé à la verticale de la cellule afin de filmer en vue de dessus. Pour obtenir un contraste optimal, la cellule est surélevée par rapport à un papier noir absorbant : la lumière du laser traverse la boîte de pétri et n'est que très peu réfléchi par le papier noir qui se situe à distance de la boîte de pétri, assurant ainsi un fond dont le niveau de gris est le plus faible possible.

La boîte de pétri est remplie avec une solution de réactif B en milieu aqueux, avec une concentration $C_{B0} = 1.5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ et une viscosité de $\eta_{\text{H}_2\text{O}+\text{B}} = 1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Sur cette fine couche d'environ 1 cm d'épaisseur, un mince filament d'une solution visqueuse et miscible dans l'eau est délicatement déposé à l'aide d'une tige en verre. Cette solution visqueuse est de l'huile Ucon pure dans laquelle on introduit le réactif A dans une concentration $C_{A0} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. La viscosité de cette solution est $\eta_{\text{Ucon}+\text{A}} = 55 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. La température et le pH sont maintenus constants pendant toute la durée des expériences : $T = 23^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 12$. Le temps de réaction associé à ces paramètres est de l'ordre de la seconde. Lors de la réalisation de la solution de A, des bulles sont inéluctablement introduites, on en élimine une importante proportion en laissant la solution dans une cloche à vide pendant plusieurs dizaines de minutes mais il en reste cependant une quantité non négligeable. La présence de bulles ne modifie pas les propriétés chimiques du fluide et n'influent pas non plus sur l'instabilité observée, elles permettent même dans une certaine mesure de mettre en évidence la différence de tensions de surface entre les deux fluides. La vitesse de dépôt V_d du filament, typiquement 1 à 10 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ est supposée suffisamment lente pour ne pas entraîner de liquide à la suite de la tige.

7.1.2 Méthode de la goutte pendante

L'instabilité observée trouve son origine dans la différence de tension de surface existante entre les deux fluides. D'après la documentation concernant l'huile Ucon, celle-ci possède une tension de surface $\sigma_{\text{Ucon}} = 50 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, tandis que celle de l'eau pure est de $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. C'est cette différence de tension de surface qui met le filament visqueux en mouvement, la connaissance de cette grandeur est donc de première importance. L'introduction des réactifs A et B changent la tension de surface des filaments, il nous faut donc les mesurer avec précision, pour cela nous avons recours à la méthode dite de la goutte pendante.

Cette méthode consiste à observer la forme statique qu'adopte une goutte du liquide dont on veut faire la mesure dans l'air sous l'influence de la gravité. Si nous connaissons la valeur de la masse volumique ρ du liquide, ainsi que celle de la gravité g , la valeur de la tension de surface σ peut alors être facilement déductible.

Pratiquement, nous faisons pendre une goutte de solution à l'extrémité d'un fin tuyau à embout circulaire, dans ces conditions, la goutte présente une symétrie de révolution et la forme de l'interface ne dépend plus que de deux paramètres : le volume de la goutte et la longueur capillaire $a = \sqrt{\sigma/\rho g}$ à partir de laquelle nous pouvons en déduire σ .

Écrivons l'équation de Young-Laplace qui décrit l'équilibre entre la pression hydrostatique et la pression capillaire qui fixe la forme de la goutte :

$$p_0 - \rho g (z - z_0) = p_a + 2(\kappa_1 + \kappa_2), \quad (7.1)$$

avec z la verticale ascendante dont l'origine est placée à l'extrémité basse de la goutte, p_0 et p_a les pressions respectives du liquide à $z = 0$ et de l'atmosphère, et κ_1 et κ_2 les courbures de la surface. La pression p_0 peut être reliée à R_0 , le rayon de courbure de l'interface de la goutte à $z = 0$ comme suit : $p_0 = p_a + 2\sigma/R_0$.

En passant en coordonnées curvilignes, avec r la distance du profil à l'axe vertical, s l'abscisse curviligne du profil, et θ l'angle que forme ce profil avec l'horizontale, l'équation 7.1 décrit :

$$\frac{\partial \theta}{\partial s} = \frac{2}{R_0} - \frac{\sin \theta}{r} - \frac{z}{a^2}, \quad \frac{\partial r}{\partial s} = \cos \theta, \quad \frac{\partial z}{\partial s} = \sin \theta, \quad (7.2)$$

avec $\theta = s = z = 0$ en $s = 0$. On intègre ensuite numériquement le système 7.2 pour obtenir les valeurs de σ .

Les figures, 7.2a et 7.2b montrent les images de gouttes pendantes obtenues pour les deux solutions employées. Pour chacune des solutions, nous réalisons cinq expériences, nous ajustons ces profils avec un profil de solution de 7.2, et nous obtenons ainsi les valeurs de a et σ . En opérant une moyenne des valeurs trouvées nous obtenons : $\sigma_{\text{Ucon+A}} = 40 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, et $\sigma_{\text{H}_2\text{O+B}} = 54 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, les tensions de surface des deux fluides utilisés sont du même ordre de grandeur mais restent néanmoins suffisamment éloignées pour déclencher l'instabilité que l'on veut étudier.

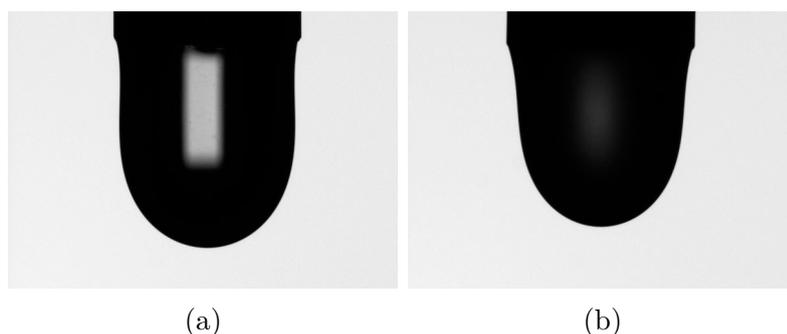


FIGURE 7.2 – a) Goutte pendante d'une solution de A de $C_{A0} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ et de viscosité $\eta_{\text{Ucon+A}} = 55 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. b) Goutte pendante d'une solution de B de $C_{B0} = 1.5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ et de viscosité $\eta_{\text{H}_2\text{O+B}} = 1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Le diamètre de la buse utilisée est de 4.33 mm.

7.2 Instabilité du filament réactif

Considérons dans un premier temps une goutte d'huile Ucon et de A déposée sur un bain d'eau et de B dans lequel un peu de fluorescéine a été diluée. La figure 7.3 montre quatre images de l'expérience menée. On y observe la formation d'une jupe tout autour de la goutte initiale, les bulles présentes dans la goutte s'en échappent pour ne pas y revenir. On note également une concentration en fluorescéine importante au voisinage de la goutte centrale. Une fois que la goutte a totalement réagi, il n'y a plus de mouvement et la goutte de A, devenue goutte de F, ne fait plus que diffuser.

Cette expérience nous permet d'effectuer quelques observations : la goutte, maintenue dans un premier temps à la surface du bain par capillarité, s'étale horizontalement du fait de la gravité, dans le même temps, on assiste à une vidange de la goutte dans le bain dont le moteur se trouve être la différence des tensions de surface $\Delta\sigma = \sigma_{\text{H}_2\text{O+B}} - \sigma_{\text{Ucon+A}} > 0$. En effet, le bain d'eau et de B, ayant une tension de surface plus élevée que celle de la goutte, tire plus fortement le liquide de la goutte. C'est donc la présence d'un gradient de tension de surface, que l'éjection des bulles met parfaitement en évidence, qui force la solution présente dans la goutte à couler des régions de faible tension de surface aux régions de forte tension de surface. Une fois que la goutte s'est entièrement vidangée dans le bain, le gradient de tension de surface devient nul, et le mouvement autour de la goutte cesse. On observe également une forte concentration de fluorescéine aux voisinages de la goutte qui s'étale, preuve que la réaction a bien lieu. Or, pour qu'il y ait réaction, il

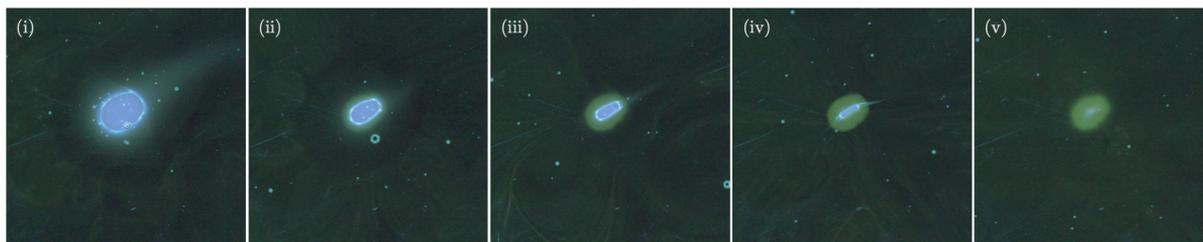


FIGURE 7.3 – Images successives d'une goutte de Ucon déposée en surface d'un bain d'eau. Les images correspondent aux temps $t = 15\text{s}$, 30s , 40s et 50s .

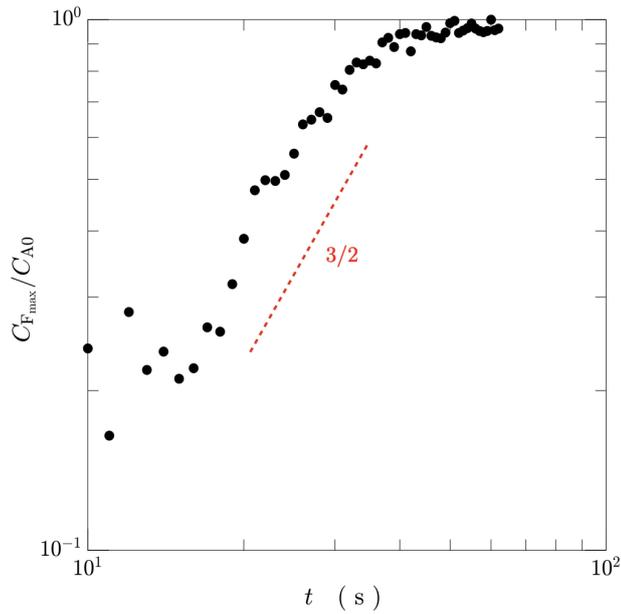


FIGURE 7.4 – Évolution de la concentration maximale en F au cours du temps dans le cas d’une goutte d’huile Ucon et de A déposée dans un bain aqueux de B.

faut que A et B se soient interpénétrés. La réaction est donc ici une mise en évidence du mélange qui a lieu entre les deux phases liquides, la présence de la fluorescéine signifie que l’eau et le Ucon forment une solution homogène et donc que le gradient de tension de surface est faible, voire nul.

Lorsqu’on trace la concentration maximale de fluorescéine pour la goutte d’huile Ucon et de A déposée dans un bain aqueux de B, on obtient la figure 7.4. La concentration maximale de F augmente comme $t^{3/2}$ avant de saturer. Le régime de saturation signifie que la réaction est terminée, tandis que le régime en $t^{3/2}$ correspond au régime diffusio-chimique mis en évidence dans le chapitre 4, ce qui se comprend aisément puisque nous sommes bien en présence d’une augmentation chimique du produit en t , dans une zone d’interpénétration qui s’élargit par diffusion en $\sqrt{D_F t}$.

Réalisons désormais l’expérience d’un filament qui se déstabilise spontanément. La figure 7.5 représente une expérience où un filament d’huile Ucon de diamètre initial h , est déposé à la surface d’un bain d’eau à l’aide d’une tige en verre. Le filament est déposé de manière linéaire. Dans le bain d’eau se trouve le réactif B, tandis que dans l’huile Ucon constituant le filament, nous trouvons de la fluoresceine A qui n’a pas encore réagi, ainsi qu’un peu de fluorescéine F pour mettre en évidence le filament déposé.

La première image de la figure 7.5 montre un filament rectiligne qui par la suite se déstabilise spontanément en formant dans un premier temps des oscillations sinusoïdales. Ces oscillations font apparaître des zones linéaires qui se déstabilisent à leur tour jusqu’à ce que le phénomène cesse. Une fois la cascade terminée, on obtient l’image (v) de la figure 7.5 où l’on peut voir que d’un filament d’huile Ucon fortement ségrégué avec le bain d’eau sur lequel il est déposé, on parvient à un état beaucoup plus homogène où le filament s’est dilué, au moins en partie, dans le bain environnant. On note également l’apparition de deux lamelles fluorescentes autour du filament au cours de la déstabilisation. Ces deux lamelles sont des fronts de réaction entre A et B. Traçons la concentration maximale en

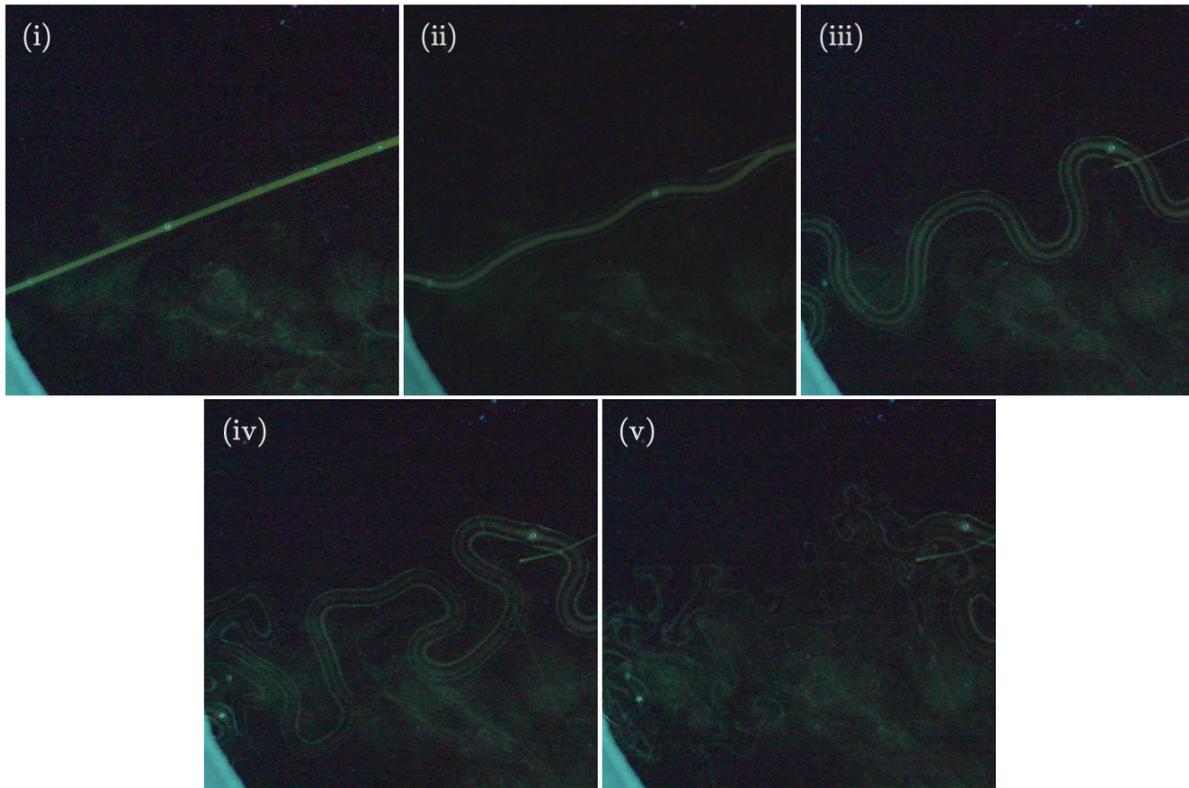


FIGURE 7.5 – Images successives d'un filament de Ucon qui se déstabilise lorsqu'il est déposé en surface d'un bain d'eau. Les images correspondent aux temps $t = 0\text{s}$, 0.4s , 0.8s , 1.2s et 1.4s .

F dans les deux zones de réaction, on obtient la figure 7.6. Les deux courbes évoluent de façon similaire au moins jusqu'à $t = 0.6\text{ s}$. La ligne pointillée noire correspond à l'expression du régime diffusio-chimique définie dans le chapitre 4, h correspond à la largeur initiale du filament, et τ est le temps de réaction tel que $\tau \sim 10^{-1}\text{ s}$. La tendance d'évolution des concentrations maximales en produit F est très proche du modèle tracé en ligne pointillée, ce qui corrobore les résultats obtenus avec la goutte isolée : la situation observée correspond au régime diffusio-chimique. L'évolution initiale de la concentration maximale ($t < 0.1\text{ s}$) est néanmoins plus lente que ne le suggère le modèle diffusio-chimique. Pour $t > 0.6\text{ s}$, les deux courbes n'évoluent plus à la même vitesse. En effet, lorsque le filament se déstabilise, il se courbe de plus en plus, ce qui a pour conséquence d'étirer une zone de réaction tandis que la seconde zone se trouve en compression. En effet, ces deux zones sont toutes deux affectées par un étirement local du fait de la courbure du filament, cependant, une des deux zones subit un étirement plus fort que la deuxième, ce qui se traduit par une dissymétrie des concentrations maximales en produit.

Le filament choisi est un filament qui se déstabilise très vite du fait de sa faible épaisseur initiale ($h_0 = 0.7\text{ mm}$), nous pouvons mesurer le $C_{F,\text{max}}$ dans les zones de réaction, mais notre résolution d'image ne nous permet pas de mesurer l'épaisseur des zones de réaction avec une assez grande précision. De même, la déstabilisation est trop rapide pour que l'on puisse observer clairement le développement de ces zones avant que l'instabilité n'apparaisse.

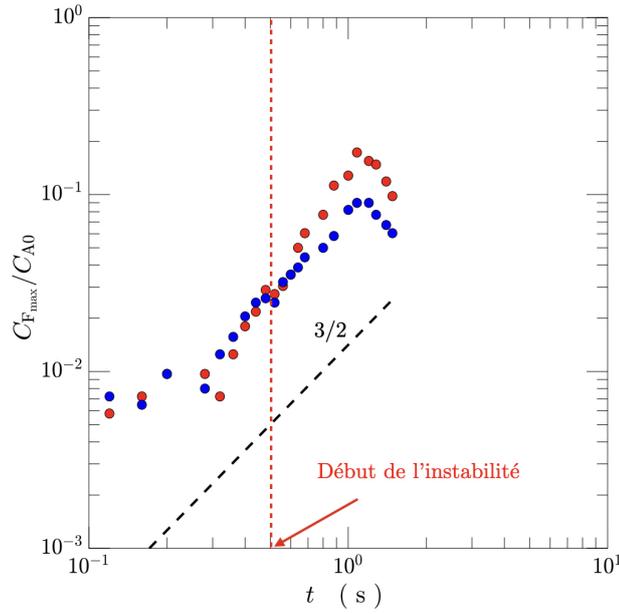


FIGURE 7.6 – Évolution dans les deux zones de réaction-diffusion de la concentration maximale en F au cours du temps dans le cas d’un filament d’huile Ucon et de A déposé dans un bain aqueux de B. On trace la zone de réaction en compression (●) et en étirement (●). La ligne pointillée noire représente le modèle du régime diffusio-chimique : $(\sqrt{D_F}/h)/(t/\tau)$.

Pour se focaliser sur ces deux points manquants, nous formons un filament de largeur plus importante que le précédant ($h = 1.6$ mm) que l’on peut trouver représenté sur la figure 7.7. Le filament est constitué d’huile Ucon et de A. Initialement, le filament n’est pas fluorescent, ce qui signifie que la réaction ne s’est pas encore produite. Après 1s, le filament commence à se déformer, et on voit apparaître deux fronts de réaction de chaque côté de celui-ci. À mesure que le filament se courbe, les fronts de réaction s’élargissent et la concentration maximale en F augmente. Parallèlement, la longueur totale du filament $L(t)$ augmente de façon assez nette (cette observation se retrouve également sur les images de la figure 7.5). Nous traçons sur la figure 7.8a, la longueur du filament entier. Cette longueur augmente très fortement avant de diverger à l’approche du temps critique $t_c \sim 12$ s qui représente le moment où l’instabilité cesse. Nous traçons également l’évolution de la courbure au cours du temps sur la figure 7.8b. Cette courbe ne prend pas en compte tout le filament, mais seulement la structure représentée sur la figure 7.7, nous pouvons constater que la courbure croît exponentiellement aux temps courts avant, comme il a déjà été reporté dans la thèse B. Néel [105].

Intéressons-nous désormais aux deux zones de réactions qui entourent le filament. La figure, 7.9c montre que l’épaisseur des fronts de réaction, après déstabilisation, augmente effectivement avec le temps. La zone de réaction supérieure correspond à une zone qui se trouve en contraction du fait de la courbure du filament, tandis que la zone de réaction inférieure correspond à une zone d’étirement. En conséquence, la zone de réaction supérieure est plus large que celle qui se situe en contraction. Les deux largeurs augmentent néanmoins comme $t^{1/2}$, ce qui correspond à l’étalement diffusion de la zone de réaction discuté tout au long de cette thèse.

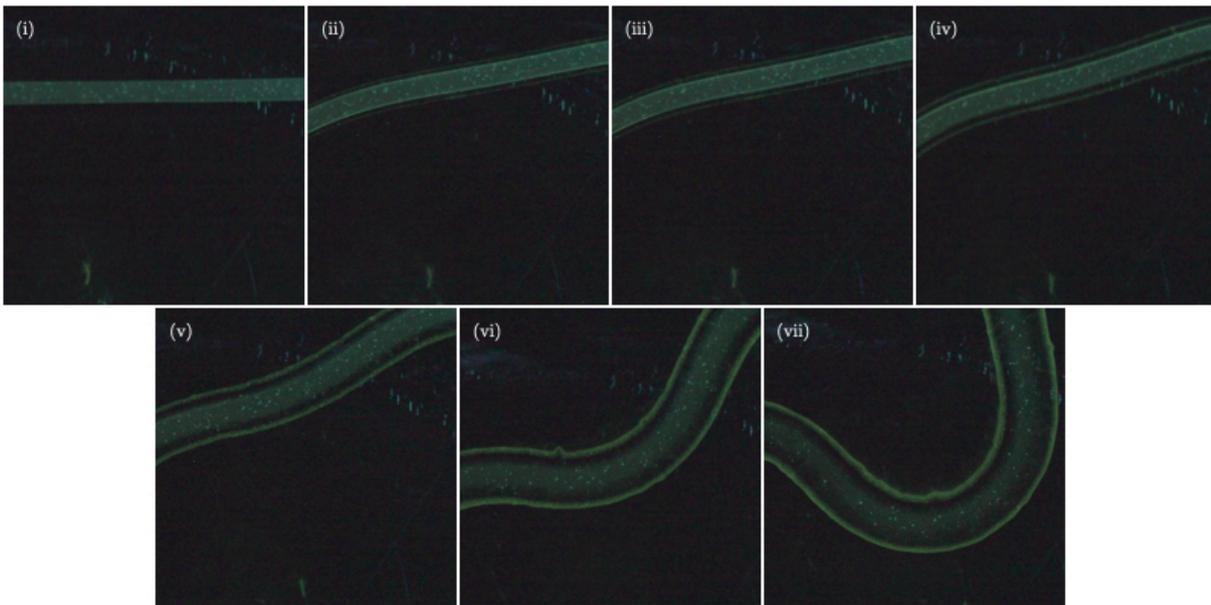


FIGURE 7.7 – Images successives d'un filament de Ucon qui se déstabilise lorsqu'il est déposé en surface d'un bain d'eau. Les images correspondent aux temps $t = 0\text{s}$, 0.4s , 0.6 , 0.8s , 1s , 2s et 5s .

La figure 7.9b représente la concentration maximale en produit F depuis le dépôt du filament sur le bain de B, jusqu'à la fin de la première cascade. La concentration maximale des deux zones de réaction augmente symétriquement suivant une augmentation de type diffusio-chimique ($t^{3/2}$). Rappelons-nous que l'instabilité s'initie à partir de $t = 1\text{s}$, or aussi

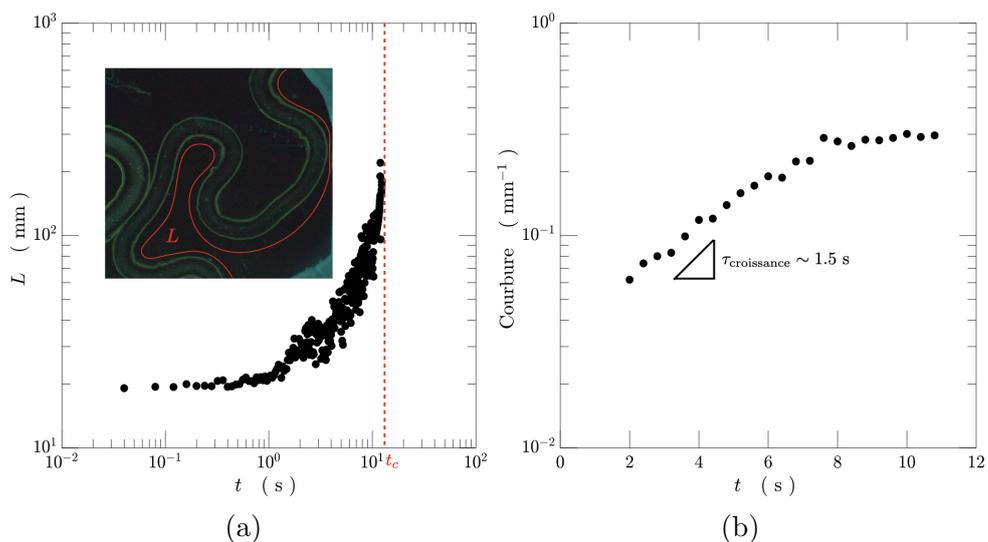


FIGURE 7.8 – a) Évolution de la longueur totale $L(t)$ du filament en entier en fonction du temps. La longueur est mesurée à partir du moment du dépôt du filament jusqu'au temps critique $t_c \sim 12\text{s}$ où l'instabilité cesse. b) Évolution de la courbure de la structure représentée sur la figure 7.7 en fonction du temps, mettant en évidence un taux de croissance $\tau_{\text{croissance}} \sim 1.5\text{s}$.

bien sur les images de la figure 7.7, que sur les courbes de la figure 7.9b, nous constatons que l'apparition de fluorescence précède celle de l'instabilité. Ce résultat apporte la preuve qu'il y a eu interpénétration diffusive des deux phases, et donc naissance d'un gradient de tension de surface, avant la déstabilisation, cette mise en évidence de l'interpénétration des deux phases n'était pas possible en l'absence de réaction.

L'absence de dissymétrie des $C_{F,\max}$ dans les deux zones de réaction trouve son origine dans la valeur du nombre de Damköhler construit non pas sur le temps diffusif ($Da = t_{\text{Diff}}/\tau$) qui lui est toujours supérieur à 1, mais construit sur le temps caractéristique de l'instabilité qui se trouve être d'autant plus grand que le filament est épais. Ainsi, dans le cas de la première cascade du filament de la figure 7.7, l'instabilité se déclenche de façon assez lente pour qu'il n'y ait pas de couplage entre les phénomènes de réaction-diffusion et l'hydrodynamique du problème : les discussions sont donc les mêmes de part

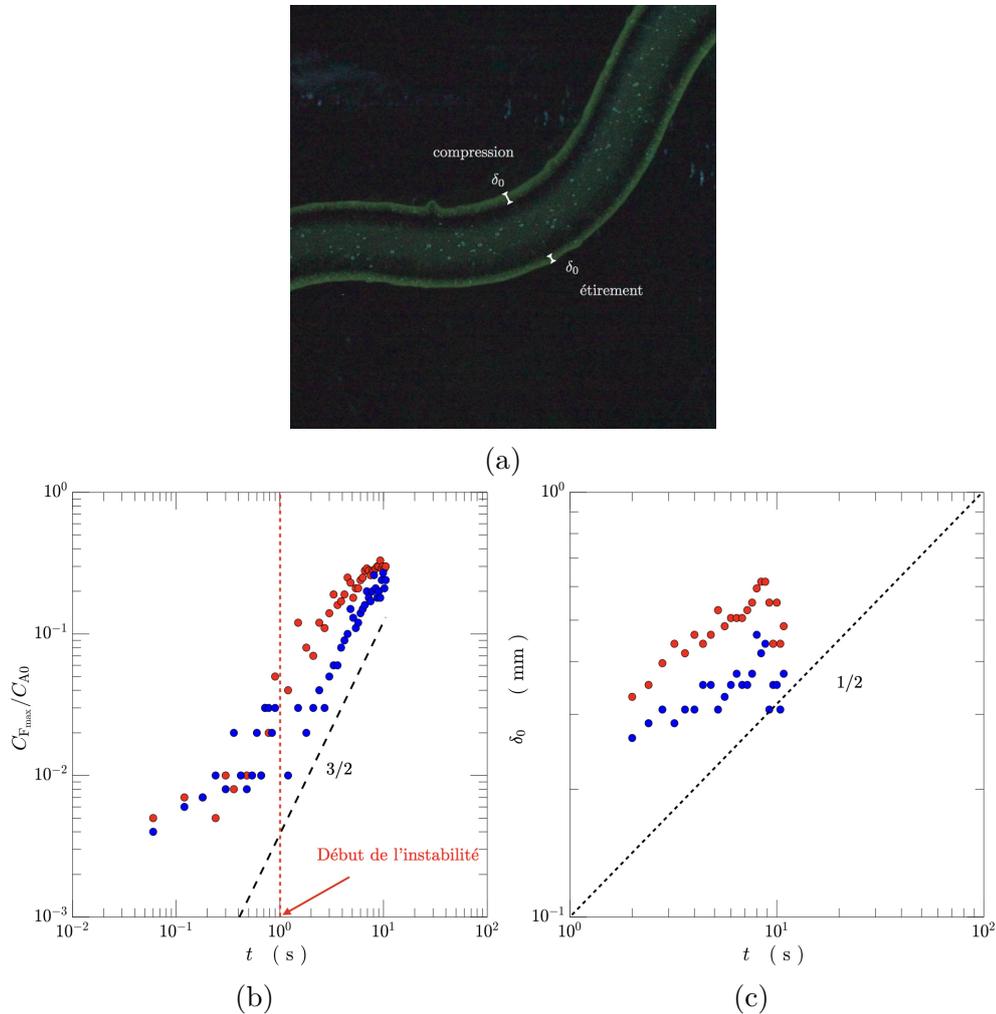


FIGURE 7.9 – a) Mise en évidence des zones de diffusion-réaction de largeur δ_0 , sur une photo. b) Évolution de la concentration maximale en F au cours du temps dans le cas d'un filament d'huile Ucon et de A déposé dans un bain aqueux de B. c) Évolution de l'épaisseur des deux fronts de réaction après déstabilisation. On trace la zone de réaction en compression (●) et en étirement (●). La ligne pointillée noire représente le modèle du régime diffusio-chimique : $(\sqrt{D_F}/h)/(t/\tau)$

et d'autre de la bandelette. En revanche, si on attend la deuxième cascade (qui possède un temps caractéristique de déstabilisation plus court que celui de la première cascade), ou si on considère un filament suffisamment fin comme celui des images de la figure 7.5, il commence à y avoir un couplage entre l'hydrodynamique et la réaction : les temps caractéristiques hydrodynamiques influencent les phénomènes de réaction-diffusion, le nombre de Damköhler construit sur le temps caractéristique de l'instabilité est désormais supérieur à l'unité. Les deux expériences de filaments montrent également que l'on traverse un Damköhler hydrodynamique d'ordre 1 entre un filament épais dont l'instabilité se développe lentement, et un filament plus fin dont l'instabilité se développe vite.

Finalement, ces expériences de déstabilisation d'un filament visqueux réactif ont permis de mettre en évidence l'interpénétration diffusive qui précède l'apparition de l'instabilité, ainsi que la correction au champ purement diffusif par la déformation du substrat qui apparaît ensuite. Cette mise en évidence était tout à fait impossible dans le cas de l'expérience initiale sans réaction chimique, en ce sens, ce chapitre apporte une nouvelle preuve de la puissance et de la diversité d'application de la réaction chimique étudiée.

Cette thèse s'est attachée à étudier le mélange réactif à travers une approche originale employant une réaction chimique ayant la particularité de créer un produit fluorescent à partir de réactifs transparents. Une démarche progressive impliquant la caractérisation complète de la réaction chimique, puis de son introduction dans des expériences de diffusion-réaction et enfin de mélange avec mouvement du substrat a été adoptée. À travers divers expériences menées dans le même esprit de compréhension complète du phénomène observé, cette thèse a permis d'accroître les connaissances sur l'influence de la chimie sur le mélange.

L'étude détaillée de la réaction chimique a permis de mettre en exergue ses propriétés cinétiques très intéressantes qui permettent par le biais de différents facteurs cinétiques de modifier le temps de réaction sur plusieurs décades allant de la seconde à la journée. Cette étude permet l'usage contrôlée de cette réaction dans des expériences diverses.

Nous avons ensuite abordé les problèmes de réaction-diffusion à travers plusieurs configurations expérimentales, et en explorant les différents régimes cinétiques. Cette étude a permis de découvrir un régime intermédiaire non trivial que nous avons nommé régime diffusio-chimique, et qui se caractérise par une augmentation du volume réactionnel par diffusion en $t^{1/2}$ concomitante à une augmentation linéaire de la concentration en produit formé, ce qui se traduit par une croissance en $t^{3/2}$ du produit créé.

Enfin, nous avons mis en mouvement les substrats et observé en quoi la présence d'une réaction chimique modifie le comportement des lois de compositions du mélange. En étirant un blob de réactif dans un autre à travers l'imposition d'un cisaillement constant, nous avons observé différents comportements correspondant à des régimes différents (i.e. à des nombres de Damköhler différents). Ce fut également l'occasion d'adapter le formalisme de la transformation de Ranz au cas réactif. À travers l'étude d'une expérience d'étirements aléatoires, nous avons également constaté que la cinétique de la réaction chimique modifiait significativement les distributions de concentrations en les contractant de manière significative par rapport au mélange scalaire.

Finalement, nous avons conclu cette thèse par une expérience où le moteur du mélange se trouve être un gradient de tension de surface, et nous avons montré que l'emploi de la réaction chimique permet dans ce cas de visualiser directement et de confirmer une hypothèse déjà formulée précédemment mais qui ne pouvait pas être vérifiée. Cette expérience, réalisée en fin de thèse, reste cependant très qualitative et nécessite pour la suite

de réaliser des expériences complémentaires pour l'étude de l'instabilité visqueuse afin de d'obtenir des données plus quantitatives et renforcer notre compréhension du phénomène. Mais elle a cependant eu l'avantage de mettre en évidence le fort potentiel de la réaction chimique étudiée qui peut s'exporter dans divers domaines et mettre en évidence le mélange de deux espèces là où les scalaires passifs échouent à le faire.

Cette réaction, aussi intéressante et utile soit-elle, possède néanmoins des inconvénients : le point négatif majeur est qu'elle nécessite un écart important entre les concentrations des deux réactifs si nous voulons obtenir des temps de réaction qui ne sont pas de l'ordre de plusieurs heures. Cela signifie que le réactif limitant est presque toujours la fluorescine, et que les mélanges stœchiométriques sont très difficiles à obtenir. En outre, la réaction reste une réaction qualifiée de lente dans un contexte chimique où une réaction rapide possède un temps de réaction de l'ordre de la milliseconde voire moins. L'étude des phénomènes rapide comme les écoulements turbulents pourrait donc se révéler complexe voire impossible avec cette réaction.

- [1] M. Ardyna, L. Lacour, S. Sergi, F. d'Ovidio, J.-B. Sallée, M. Rembauville, S. Blain, A. Tagliabue, R. Schlitzer, C. Jeandel, *et al.*, “Hydrothermal vents trigger massive phytoplankton blooms in the southern ocean,” *Nature communications*, vol. 10, no. 1, pp. 1–8, 2019.
- [2] <https://www.thermofisher.com/fr/fr/home/life-science/protein-biology/protein-biology-learning-center/protein-biology-resource-library/pierce-protein-methods/fluorescent-probes.html>.
- [3] E. Villiermaux, “Mixing versus stirring,” *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 51, pp. 245–273, 2019.
- [4] J. W. Gibbs, *Elementary principles in statistical mechanics : developed with especial reference to the rational foundation of thermodynamics*. C. Scribner’s sons, 1902.
- [5] W. E. Ranz, “Applications of a stretch model to mixing, diffusion, and reaction in laminar and turbulent flows,” *AIChE Journal*, vol. 25, no. 1, pp. 41–47, 1979.
- [6] J. M. Ottino and J. Ottino, *The kinematics of mixing : stretching, chaos, and transport*, vol. 3. Cambridge university press, 1989.
- [7] G. K. Batchelor, “Small-scale variation of convected quantities like temperature in turbulent fluid part 1. general discussion and the case of small conductivity,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 5, no. 1, pp. 113–133, 1959.
- [8] E. Villiermaux, “Mixing by porous media,” *Comptes Rendus Mécanique*, vol. 340, no. 11-12, pp. 933–943, 2012.
- [9] E. Villiermaux and J. Duplat, “Mixing as an aggregation process,” *Physical review letters*, vol. 91, no. 18, p. 184501, 2003.
- [10] F. E. Marble, “Mixing, diffusion and chemical reaction of liquids in a vortex field,” in *Chemical Reactivity in Liquids*, pp. 581–596, Springer, 1988.
- [11] T. Le Borgne, M. Dentz, and E. Villiermaux, “The lamellar description of mixing in porous media,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 770, pp. 458–498, 2015.
- [12] E. Villiermaux and H. Rehab, “Mixing in coaxial jets,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 425, pp. 161–185, 2000.

- [13] P. Meunier and E. Villiermaux, "How vortices mix," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 476, pp. 213–222, 2003.
- [14] A. Okubo and M. J. Karweit, "Diffusion from a continuous source in a uniform shear flow 1," *Limnology and Oceanography*, vol. 14, no. 4, pp. 514–520, 1969.
- [15] A. De Rivas and E. Villiermaux, "Dense spray evaporation as a mixing process," *Physical Review Fluids*, vol. 1, no. 1, p. 014201, 2016.
- [16] E. Villiermaux, "On dissipation in stirred mixtures," in *Advances in applied mechanics*, vol. 45, pp. 91–107, Elsevier, 2012.
- [17] J. Duplat, C. Innocenti, and E. Villiermaux, "A nonsequential turbulent mixing process," *Physics of Fluids*, vol. 22, no. 3, p. 035104, 2010.
- [18] M. Holzer and E. D. Siggia, "Turbulent mixing of a passive scalar," *Physics of Fluids*, vol. 6, no. 5, pp. 1820–1837, 1994.
- [19] B. S. Williams, D. Marteau, and J. P. Gollub, "Mixing of a passive scalar in magnetically forced two-dimensional turbulence," *Physics of Fluids*, vol. 9, no. 7, pp. 2061–2080, 1997.
- [20] M. Souzy, H. Lhuissier, E. Villiermaux, and B. Metzger, "Stretching and mixing in sheared particulate suspensions," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 812, pp. 611–635, 2017.
- [21] G. Damköhler, "Der einfluss der turbulenz auf die flammengeschwindigkeit in gasgemischen," *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, vol. 46, no. 11, pp. 601–626, 1940.
- [22] J.-J. Ou and W. Ranz, "Mixing and chemical reactions : a contrast between fast and slow reactions," *Chemical Engineering Science*, vol. 38, no. 7, pp. 1005–1013, 1983.
- [23] J.-J. Ou and W. Ranz, "Mixing and chemical reactions : chemical selectivities," *Chemical Engineering Science*, vol. 38, no. 7, pp. 1015–1019, 1983.
- [24] P. Danckwerts, "The effect of incomplete mixing on homogeneous reactions," *Chemical Engineering Science*, vol. 8, no. 1-2, pp. 93–102, 1958.
- [25] P. Danckwerts and R. Wilson, "Flow-visualization by means of a time-reaction," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 16, no. 3, pp. 412–416, 1963.
- [26] J. Bourne, C. Hilber, and G. Tovstiga, "Kinetics of the azo coupling reactions between 1-naphthol and diazotised sulphanilic acid," *Chemical Engineering Communications*, vol. 37, no. 1-6, pp. 293–314, 1985.
- [27] R. J. Demyanovich and J. R. Bourne, "Rapid micromixing by the impingement of thin liquid sheets. 2. mixing study," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 28, no. 6, pp. 830–839, 1989.
- [28] R. J. Demyanovich and J. R. Bourne, "Rapid micromixing by the impingement of thin liquid sheets. 1. a photographic study of the flow pattern," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 28, no. 6, pp. 825–830, 1989.
- [29] A. Corriveau and W. Baines, "Difusive mixing in turbulent jets as revealed by a ph indicator," *Experiments in fluids*, vol. 16, no. 2, pp. 129–136, 1993.

-
- [30] E. Villermaux, "Fast bimolecular reactions in high reynolds number turbulence : Structure of the reactive interface and surface of reaction," in *Advances in Turbulence V*, pp. 529–533, Springer, 1995.
- [31] R. Breidenthal, "Structure in turbulent mixing layers and wakes using a chemical reaction," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 109, pp. 1–24, 1981.
- [32] B. M. Cetegen and N. Mohamad, "Experiments on liquid mixing and reaction in a vortex," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 249, pp. 391–414, 1993.
- [33] A. Karagozian, Y. Suganuma, and B. Strom, "Experimental studies in vortex pair motion coincident with a liquid reaction," *The Physics of fluids*, vol. 31, no. 7, pp. 1862–1871, 1988.
- [34] W. Dahm and P. Dimotakis, "Measurements of entrainment and mixing in turbulent jets," *AIAA journal*, vol. 25, no. 9, pp. 1216–1223, 1987.
- [35] W. Chaze, O. Caballina, G. Castanet, and F. Lemoine, "The saturation of the fluorescence and its consequences for laser-induced fluorescence thermometry in liquid flows," *Experiments in Fluids*, vol. 57, no. 4, p. 58, 2016.
- [36] C. Abram, B. Fond, and F. Beyrau, "Temperature measurement techniques for gas and liquid flows using thermographic phosphor tracer particles," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 64, pp. 93–156, 2018.
- [37] A. O. Ojo, B. Fond, C. Abram, B. G. Van Wachem, A. L. Heyes, and F. Beyrau, "Thermographic laser doppler velocimetry using the phase-shifted luminescence of bam : Eu 2+ phosphor particles for thermometry," *Optics express*, vol. 25, no. 10, pp. 11833–11843, 2017.
- [38] R. M. Clegg, O. Holub, and C. Gohlke, "[22] fluorescence lifetime-resolved imaging : Measuring lifetimes in an image," in *Methods in enzymology*, vol. 360, pp. 509–542, Elsevier, 2003.
- [39] K. D. Piatkevich, S. Bensussen, H.-a. Tseng, S. N. Shroff, V. G. Lopez-Huerta, D. Park, E. E. Jung, O. A. Shemesh, C. Straub, H. J. Gritton, *et al.*, "Population imaging of neural activity in awake behaving mice," *Nature*, vol. 574, no. 7778, pp. 413–417, 2019.
- [40] A. Ishijima, H. Kojima, T. Funatsu, M. Tokunaga, H. Higuchi, H. Tanaka, and T. Yanagida, "Simultaneous observation of individual atpase and mechanical events by a single myosin molecule during interaction with actin," *Cell*, vol. 92, no. 2, pp. 161–171, 1998.
- [41] B. Budowle, J. L. Leggitt, D. A. Defenbaugh, K. M. Keys, and S. F. Malkiewicz, "The presumptive reagent fluorescein for detection of dilute bloodstains and subsequent str typing of recovered dna," *Journal of forensic science*, vol. 45, no. 5, pp. 1090–1092, 2000.
- [42] A. Von Baeyer, "Uber ein neue klasse von farbstoffen," *Ber Deut Chem Ges*, vol. 4, p. 555, 1871.
- [43] W.-C. Sun, K. R. Gee, D. H. Klaubert, and R. P. Haugland, "Synthesis of fluorinated fluoresceins," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 62, no. 19, pp. 6469–6475, 1997.

- [44] H. Diehl and R. Markuszewski, "Studies on fluorescein—vii : The fluorescence of fluorescein as a function of ph," *Talanta*, vol. 36, no. 3, pp. 416–418, 1989.
- [45] U. Anthoni, C. Christophersen, P. H. Nielsen, A. Püschl, and K. Schaumburg, "Structure of red and orange fluorescein," *Structural Chemistry*, vol. 6, no. 3, pp. 161–165, 1995.
- [46] H. Diehl and R. Markuszewski, "Studies on fluorescein—ii : The solubility and acid dissociation constants of fluorescein in water solution," *Talanta*, vol. 32, no. 2, pp. 159–165, 1985.
- [47] H. Diehl, N. Horchak-Morris, A. J. Hefley, L. F. Munson, and R. Markuszewski, "Studies on fluorescein—iii : The acid strengths of fluorescein as shown by potentiometric titration," *Talanta*, vol. 33, no. 11, pp. 901–905, 1986.
- [48] H. Diehl, "Studies on fluorescein-iv : Notes on obtaining acid dissociation constants from the titration curves of dibasic acids," *Talanta*, vol. 33, no. 11, pp. 935–937, 1986.
- [49] H. Diehl and N. Horchak-Morris, "Studies on fluorescein—v the absorbance of fluorescein in the ultraviolet, as a function of ph," *Talanta*, vol. 34, no. 8, pp. 739–741, 1987.
- [50] H. Diehl, "Studies on fluorescein—vi : Absorbance of the various prototropic forms of yellow fluorescein in aqueous solution," *Talanta*, vol. 36, no. 3, pp. 413–415, 1989.
- [51] H. Diehl and R. Markuszewski, "Studies on fluorescein—vii : The fluorescence of fluorescein as a function of ph," *Talanta*, vol. 36, no. 3, pp. 416–418, 1989.
- [52] D. Walker, "A fluorescence technique for measurement of concentration in mixing liquids," *Journal of Physics E : Scientific Instruments*, vol. 20, no. 2, p. 217, 1987.
- [53] G. G. Guilbault, *Practical fluorescence*, vol. 3. CRC Press, 1990.
- [54] L. Lindqvist, *A flash photolysis study of fluorescein*, vol. 16. na, 1960.
- [55] J. Perrin and B. Allain, "Quenching of excited mercury atoms (6 3p1 and 6 3p0) in collisions with sih4, sid4, si2h6 and geh4," *Chemical physics*, vol. 123, no. 2, pp. 295–303, 1988.
- [56] A. Diaspro, G. Chirico, C. Usai, P. Ramoino, and J. Dobrucki, "Handbook of biological confocal microscopy," *Springer, NY, USA*, pp. 690–702, 2006.
- [57] M. Berthelot, *La révolution chimique : Lavoisier ; ouvrage suivi de notices et extraits des registres inédits de laboratoire de Lavoisier*, vol. 69. F. Alcan, 1902.
- [58] N. Bohr, "Xxxvii. on the constitution of atoms and molecules," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 26, no. 153, pp. 476–502, 1913.
- [59] C. P. LeBel, H. Ischiropoulos, and S. C. Bondy, "Evaluation of the probe 2', 7'-dichlorofluorescein as an indicator of reactive oxygen species formation and oxidative stress," *Chemical research in toxicology*, vol. 5, no. 2, pp. 227–231, 1992.
- [60] W. M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2014.
- [61] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*, vol. 85. CRC press, 2004.
- [62] http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_08cf/0901b803808cff79.pdf?filepath=ucon/pdfs/noreg/118-01576.pdf?filepath=ucon/pdfs/noreg/118-01576.pdf&fromPage=GetDoc.

- [63] M. v. Smoluchowski, "Versuch einer mathematischen theorie der koagulationskinetik kolloider lösungen," *Zeitschrift für physikalische Chemie*, vol. 92, no. 1, pp. 129–168, 1918.
- [64] A. Kolmogoroff, I. Petrovsky, and N. Piscounoff, "Study of the diffusion equation with growth of the quantity of matter and its application to a biology problem," in *Dynamics of Curved Fronts*, pp. 105–130, Elsevier, 1988.
- [65] D. Toussaint and F. Wilczek, "Particle–antiparticle annihilation in diffusive motion," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 78, no. 5, pp. 2642–2647, 1983.
- [66] R. Liesegang, "Naturwiss. wochenschr. 11, 353 1896. 9 hk henisch," *Periodic Precipitation*, 1991.
- [67] P. J. Ortoleva, *Geochemical self-organization*. Oxford University Press : Clarendon Press, 1994.
- [68] K. R. Swanson, C. Bridge, J. Murray, and E. C. Alvord Jr, "Virtual and real brain tumors : using mathematical modeling to quantify glioma growth and invasion," *Journal of the neurological sciences*, vol. 216, no. 1, pp. 1–10, 2003.
- [69] J. V. Noble, "Geographic and temporal development of plagues," *Nature*, vol. 250, no. 5469, p. 726, 1974.
- [70] R. M. Anderson and M. Robert, "May. infectious diseases of humans : dynamics and control," *Oxford Science Publications*, vol. 36, p. 118, 1991.
- [71] L. Gálfi and Z. Rácz, "Properties of the reaction front in an $a + b \rightarrow c$ type reaction-diffusion process," *Physical Review A*, vol. 38, no. 6, p. 3151, 1988.
- [72] H. Larralde, M. Araujo, S. Havlin, and H. E. Stanley, "Reaction front for $a + b \rightarrow c$ diffusion-reaction systems with initially separated reactants," *Physical Review A*, vol. 46, no. 2, p. 855, 1992.
- [73] Z. Koza, "The long-time behavior of initially separated $a + b \rightarrow 0$ reaction-diffusion systems with arbitrary diffusion constants," *Journal of statistical physics*, vol. 85, no. 1-2, pp. 179–191, 1996.
- [74] H. Taitelbaum, S. Havlin, J. E. Kiefer, B. Trus, and G. H. Weiss, "Some properties of the $a + b \rightarrow c$ reaction-diffusion system with initially separated components," *Journal of Statistical Physics*, vol. 65, no. 5-6, pp. 873–891, 1991.
- [75] M. Sinder and J. Pelleg, "Asymptotic properties of a reversible $a + b = c$ (static) reaction-diffusion process with initially separated reactants," *Physical Review E*, vol. 62, no. 3, p. 3340, 2000.
- [76] H. Taitelbaum, "Segregation in reaction-diffusion systems," *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 200, no. 1-4, pp. 155–164, 1993.
- [77] H. Taitelbaum and Z. Koza, "Anomalous kinetics of reaction diffusion fronts," *Philosophical Magazine B*, vol. 77, no. 5, pp. 1389–1400, 1998.
- [78] M. Sinder, V. Sokolovsky, and J. Pelleg, "Reversible $a = b$ reaction–diffusion process with initially mixed reactants : Boundary layer function approach," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 406, no. 15-16, pp. 3042–3049, 2011.
- [79] C. H. Gibson and P. A. Libby, "On turbulent flows with fast chemical reactions. part ii. the distribution of reactants and products near a reacting surface," *Combustion Science and Technology*, vol. 6, no. 1-2, pp. 29–35, 1972.

- [80] P. Trevelyan, “Analytical small-time asymptotic properties of $a + b \rightarrow c$ fronts,” *Physical Review E*, vol. 80, no. 4, p. 046118, 2009.
- [81] H. Taitelbaum, Y.-E. L. Koo, S. Havlin, R. Kopelman, and G. H. Weiss, “Exotic behavior of the reaction front in the $a + b \rightarrow c$ reaction-diffusion system,” *Physical Review A*, vol. 46, no. 4, p. 2151, 1992.
- [82] I. Hecht and H. Taitelbaum, “Perturbation analysis for competing reactions with initially separated components,” *Physical Review E*, vol. 74, no. 1, p. 012101, 2006.
- [83] H. Taitelbaum and Z. Koza, “Reaction–diffusion processes : exotic phenomena in simple systems,” *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 285, no. 1-2, pp. 166–175, 2000.
- [84] <http://www.billeshydrogel.fr>.
- [85] L. Rolland, *Propriétés physico-chimiques de capsules d’hydrogel à coeur liquide*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2013.
- [86] C. K. Lee, C. E. Diesendruck, E. Lu, A. N. Pickett, P. A. May, J. S. Moore, and P. V. Braun, “Solvent swelling activation of a mechanophore in a polymer network,” *Macromolecules*, vol. 47, no. 8, pp. 2690–2694, 2014.
- [87] S. Khan and N. M. Ranjha, “Effect of degree of cross-linking on swelling and on drug release of low viscous chitosan/poly (vinyl alcohol) hydrogels,” *Polymer bulletin*, vol. 71, no. 8, pp. 2133–2158, 2014.
- [88] F. Santiago, A. E. Mucientes, M. Osorio, and F. J. Pobleto, “Synthesis and swelling behaviour of poly (sodium acrylate)/sepiolite superabsorbent composites and nanocomposites,” *Polymer international*, vol. 55, no. 8, pp. 843–848, 2006.
- [89] P. Paul, M. Garguilo, and D. Rakestraw, “Imaging of pressure-and electrokinetically driven flows through open capillaries,” *Analytical Chemistry*, vol. 70, no. 13, pp. 2459–2467, 1998.
- [90] J. C. Jaeger and H. S. Carslaw, *Conduction of heat in solids*. Clarendon P, 1959.
- [91] J. Legrand, E. Dumont, J. Comiti, and F. Fayolle, “Diffusion coefficients of ferricyanide ions in polymeric solutions—comparison of different experimental methods,” *Electrochimica acta*, vol. 45, no. 11, pp. 1791–1803, 2000.
- [92] S. Konopka and B. McDuffie, “Diffusion coefficients of ferri-and ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry,” *Analytical Chemistry*, vol. 42, no. 14, pp. 1741–1746, 1970.
- [93] A. Arvia, S. Marchiano, and J. J. Podesta, “The diffusion of ferrocyanide and ferricyanide ions in aqueous solutions of potassium hydroxide,” *Electrochimica Acta*, vol. 12, no. 3, pp. 259–266, 1967.
- [94] P. Kapusta, “Absolute diffusion coefficients : compilation of reference data for fcs calibration,” *Application note*, p. 2, 2010.
- [95] <https://www.activemotif.com/catalog/details/15076/rhodamine-6g-gsd-goat-anti-rabbit-igg>.
- [96] A. Griffiths, “On the movement of a coloured index along a capillary tube, and its application to the measurement of the circulation of water in a closed circuit,” *Proceedings of the Physical Society of London*, vol. 23, no. 1, p. 190, 1910.

-
- [97] G. I. Taylor, “Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 219, no. 1137, pp. 186–203, 1953.
- [98] L. J. Perez, J. J. Hidalgo, and M. Dentz, “Upscaling of mixing-limited bimolecular chemical reactions in poiseuille flow,” *Water Resources Research*, vol. 55, no. 1, pp. 249–269, 2019.
- [99] A. Bandopadhyay, T. Le Borgne, Y. Méheust, and M. Dentz, “Enhanced reaction kinetics and reactive mixing scale dynamics in mixing fronts under shear flow for arbitrary damköhler numbers,” *Advances in water resources*, vol. 100, pp. 78–95, 2017.
- [100] M. Souzy, I. Zaier, H. Lhuissier, T. Le Borgne, and B. Metzger, “Mixing lamellae in a shear flow,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 838, 2018.
- [101] P. Danckwerts, “The definition and measurement of some characteristics of mixtures,” *Applied Scientific Research, Section A*, vol. 3, no. 4, pp. 279–296, 1952.
- [102] W. Feller, *An Introduction to Probability theory and its application Vol II*. John Wiley and Sons, 1971.
- [103] J. Duplat and E. Villermaux, “Mixing by random stirring in confined mixtures,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 617, pp. 51–86, 2008.
- [104] J. Duplat, A. Jouary, and E. Villermaux, “Entanglement rules for random mixtures,” *Physical review letters*, vol. 105, no. 3, p. 034504, 2010.
- [105] B. Neel, *Destabilisation, rupture et fragmentation spontanées et stimulées de films liquides*. PhD thesis, Aix-Marseille, 2018.
- [106] C. Marangoni, “On the expansion of a drop of liquid floating on the surface of another liquid,” *Tipographia dei fratelli Fusi, Pavia*, 1865.

Résumé :

Ce manuscrit aborde le problème du mélange réactif en tirant profit d'une réaction chimique qui, à partir de deux réactifs transparents dans l'eau (Fluorescine et Ferricyanure de Potassium), crée un produit fluorescent permettant ainsi de réaliser des mesures quantitatives de concentrations en produit. Un deuxième avantage de cette réaction d'ordre deux est qu'elle possède une cinétique ajustable dépendant de la concentration en réactifs, de la température, du pH, ainsi que de la viscosité de la solution. Une démarche progressive s'appuyant sur diverses expériences a été adoptée : nous commençons par la caractérisation complète de la réaction chimique, puis nous poursuivons par l'étude des problèmes de diffusion-réaction, et enfin de réaction-diffusion-advection lorsque le substrat est en mouvement.

Abstract :

This thesis tackles the problem of reactive mixing by taking advantage of a new chemical reaction between two transparent reactants producing a fluorescent product in water. The kinetic of this second order reaction can be adjusted by varying reactants concentration, temperature, pH and viscosity of the substrate. A stepwise approach based on a variety of experiments has been adopted : we start with the complete characterization of the chemical reaction, then we continue with the study of diffusion-reaction problems, and finally we investigated the interplay between diffusion, advection and reaction when the substrate is in motion.